

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO SCHNEIDER GUGELMIN

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO E DA  
HIDROXIAPATITA POR MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

CURITIBA  
2009

BRUNO SCHNEIDER GUGELMIN

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO E DA  
HIDROXIAPATITA POR MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Cláudia Eliana Marino Zarbin

CURITIBA  
2009



Dedico este trabalho a toda minha família, especialmente ao meu pai Alceu e minha mãe Elizabeth, que sempre foram modelos de sabedoria e dedicação. Obrigado por sempre estarem ao meu lado!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço meus pais Alceu e Elizabeth pelo estímulo que sempre me deram para estudar e atingir sempre o meu potencial máximo. Tenho certeza de que sem vocês eu não chegaria onde estou agora! Amo vocês!

Agradeço minhas irmãs Bianca e Gabriela, que juntas com toda minha família, avós, avôs, primos, tios e tias, sempre estiveram ao meu lado e sempre projetaram em mim a autoconfiança necessária para chegar nesse ponto da minha vida.

Agradeço muito minha noiva e futura esposa Maria Fernanda, cujo amor incondicional me permitiu transpor as mais altas barreiras, conseguindo sempre com que eu tentasse mostrar o melhor de mim! Lí, eu te amo infinito!

À minha orientadora Claudia, que me guiou nesse trabalho de pesquisa sempre com muita seriedade e dedicação. Sua ajuda foi imprescindível para o meu sucesso, muito obrigado!

Aos colegas de laboratório que me auxiliaram de alguma maneira no decorrer desse trabalho, e em especial ao Professor Haroldo Ponte, cujo apoio permitiu que esse trabalho obtivesse sucesso.

Agradeço também aos meus colegas do Instituto de Bioengenharia Erasto Gaertner (IBEG), da Liga Paranaense de Combate ao Câncer, onde trabalhei durante o tempo de elaboração desse trabalho. A compreensão de todos permitiu com que pudesse ter tempo para efetuar esse trabalho de pesquisa da melhor maneira possível. Em especial, agradeço meu amigo Nilson Karpinski pela disponibilidade na preparação das amostras utilizadas nesse trabalho.

## RESUMO

A bioengenharia contemplou durante toda sua história o desenvolvimento de materiais biocompatíveis para serem utilizados como soluções na medicina. A intenção é produzir biomateriais que sejam adaptados aos ambientes do corpo humano, possibilitando o auxílio ou substituição de funções corporais de maneira efetiva. O titânio e suas ligas são uma importante classe de biomateriais, especialmente em interação com o tecido ósseo. A interação da superfície de implantes de titânio e a subsequente integração desses implantes com o tecido ósseo, denominada de osseointegração, é um fator importante para o devido funcionamento e sucesso do implante ósseo. O objetivo desse estudo foi de criar e testar uma metodologia simples e acessível para obtenção de superfícies recobertas com óxidos estáveis e bioativas, favorecendo então a osseointegração. Foi utilizado a técnica eletroquímica de oxidação anódica para criar uma película de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em amostras de titânio comercialmente puro, grau 2, utilizado especialmente em implantes dentários, além da liga Ti-6Al-4V comumente usada em implantes ortopédicos. A estabilidade dessas camadas de óxido foi analisada utilizando técnicas de potencial de circuito aberto e testes de imersão em diferentes períodos de tempo em sangue e saliva artificiais aliados à varredura linear de potenciais. Essa varredura, feita em faixas de potenciais de -1,0 V a 1,0 V e 5,0 V, foi empregada para crescer a película de óxido na superfície polida do Ti e posteriormente estudar uma possível dissolução dessa camada em soluções fisiológicas artificiais. A estabilidade dessa camada de óxido foi confirmada com baixos índices de dissolução da película de óxido. Além disso, as amostras oxidadas foram submetidas à testes de imersão *in vitro* durante dez dias em *simulated body fluid* (SBF), onde foi verificada através das técnicas de MEV e XPS, a capacidade dessa superfície em nuclear hidroxiapatita em sua superfície, podendo indicar uma osseointegração favorável ao serem utilizadas em implantes médicos in vivo.

Palavras-chave: Biomateriais; Titânio; Osseointegração; Oxidação Anódica; Superfícies Bioativas; Sangue Artificial; Saliva Artificial; *Simulated Body Fluid* (SBF)

## ABSTRACT

The history of bioengineering has largely involved the development of biocompatible materials to be used as solutions in medicine. The intent is to produce biomaterials that are adapted to the human body's environment, allowing for an effective assistance or replacement of innate biological functions. Titanium and its alloys are an important class of biomaterials, especially in interactions with osseous tissue. The interaction of the surface of titanium implants and its subsequent integration with human bone, called osseointegration, is an important factor for the appropriate functioning and success of the bone implant. The objective of this study was to create and test a simple and accessible methodology to obtain surfaces covered with stable and bioactive oxides, favoring osseointegration. Anodic oxidation was employed in order to obtain surfaces with a thin film of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in samples of commercially pure titanium, grade 2, used primarily in dental implants, and the Ti-6Al-4V alloy, commonly employed in orthopedic load-bearing implants. The stability of these oxide layers was examined using open circuit potential and immersion tests for different periods of time in artificial blood and saliva, in addition to linear sweep voltammetry. This sweep technique, performed in potentials ranging from -1,0 V to 1,0 V and 5,0 V, was employed for the growth of the oxide layers on the polished surface of Ti metal samples, followed by a study of a possible dissolution in artificial physiological media. This stability was confirmed with low dissolution rates of the oxide layer. Furthermore, the oxidized samples were submitted to *in vitro* immersion tests during 10 days in simulated body fluid (SBF), wherein scanning electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy confirmed the ability of the anodized surfaces in nucleating hydroxyapatite, possibly indicating a favorable osseointegration when used in medical implants *in vivo*.

Key-words: Biomaterials; Titanium; Osseointegration; Anodic Oxidation; Bioactive Surfaces; Artificial Blood; Artificial Saliva; Simulated Body Fluid (SBF).

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O Ti EM MEIO AQUOSO: REPRESENTAÇÃO DOS POTENCIAIS DE EQUILÍBRIO (E/V) EM RELAÇÃO AO pH.....	25
<b>FIGURA 2</b> - CURVA ESQUEMÁTICA DE DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO POTENCIAL ( $E_c$ : POTENCIAL CRÍTICO).....	27
<b>FIGURA 3</b> - COMPARAÇÃO DO MÓDULO DE YOUNG DAS VÁRIAS LIGAS DE TITÂNIO [ <i>adaptado de</i> LONG E RACK 1998].....	32
<b>FIGURA 4</b> – SUPERFÍCIES JATEADAS COM DIFERENTES PARTÍCULAS [LE GUEHENNEC <i>et al</i> 2008], E $Al_2O_3$ EMBUTIDO EM SUPERFÍCIE DE IMPLANTE APÓS JATEAMENTO COM ALUMINA [CONFORTO <i>et al</i> 2004].....	34
<b>FIGURA 5</b> – CÉLULA ELETROQUÍMICA. (A) FOTO GERAL COM TAMPA SUPERIOR (B) DETALHES DA ABERTURA LATERAL COM O-RING.....	38
<b>FIGURA 6</b> – FOTO DO ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO USADO COMO ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	42
<b>FIGURA 7</b> – FOTO DO ELETRODO AUXILIAR DE PLATINA.....	42
<b>FIGURA 8</b> – FOTO DAS CHAPAS ORIGINAIS DE Ti GRAU 2.....	43
<b>FIGURA 9</b> – FOTO DOS DISCOS ORIGINAIS DE Ti-6Al-4V.....	43
<b>FIGURA 10</b> – VISÃO GERAL DO SISTEMA EXPERIMENTAL.....	45

**FIGURA 11** – EXEMPLO DE UMA VOLTAMETRIA CÍCLICA, INCLUINDO PERTURBAÇÃO E RESPOSTA. FONTE: ALDEN, J. **Computation Electrochemistry**. Oxford University, Disponível em <<http://compton.chem.ox.ac.uk/john/Thesis/index.html>>. Acesso em 7 de agosto de 2009.....46

**FIGURA 12** – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EFETUADAS EM SOLUÇÃO DE PBS; REFERÊNCIA: ECS. (A) Ti GRAU 2 DE -1,0 V A 1,0 V (B) Ti-6Al-4V DE -1,0 V A 5,0 V.....49

**FIGURA 13** – VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS PARA O CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO EM SOLUÇÃO DE PBS; REFERÊNCIA: ECS. (A) Ti GRAU 2 DE -1,0 V A 1,0 V (A) Ti-6Al-4V DE -1,0 V A 5,0 V.....53

**FIGURA 14** – CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO Ti-6Al-4V COM ÓXIDO CRESCIDO A 5,0 V, ANTES E DEPOIS DE SUBMETIDOS A 10 DIAS EM TESTES DE IMERSÃO EM SANGUE E SALIVA ARTIFICIAIS; REFERÊNCIA: ECS.....54

**FIGURA 15** – PERCENTUAL DE VARIAÇÃO DOS VALORES DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO ANTES E DEPOIS DOS TESTES DE IMERSÃO.....56

**FIGURA 16** – PERFIL VOLTAMÉTRICO DO CRESCIMENTO DO FILME DE ÓXIDO EM AMOSTRAS DE Ti GRAU 2 E A RECONSTRUÇÃO APÓS TESTE DE IMERSÃO; REFERÊNCIA: ECS. (A) 10 DIAS EM SALIVA ARTIFICIAL (B) 30 DIAS EM SANGUE ARTIFICIAL.....59

**FIGURA 17** – REPRESENTAÇÃO VISUAL DA TABELA 1: TAXA DE RECONSTRUÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO.....61

**FIGURA 18** – FOTOMICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO Ti GRAU 2 RECOBERTA COM ÓXIDO CRESCIDO ATÉ 1,0 V. (A) AUMENTO 1000X (B) AUMENTO 3000X.  
.....64

**FIGURA 19** – ESPECTRO DE XPS NA REGIÃO DE Ti2p, PARA ÓXIDO CRESCIDO ATÉ 5,0 V.....65

**FIGURA 20** – FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO Ti RECOBERTO COM HIDROXIAPATITA. AUMENTO de 3000x (a) e 5000X. (b) após 10 dias de imersão em SBF.....67

**FIGURA 21** – FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO Ti RECOBERTO COM HIDROXIAPATITA. AUMENTO de 1000x (a) e 3000X. (b) após 30 dias de imersão em SBF.....68

## **LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 1</b> - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE METAIS E LIGAS USADOS EM IMPLANTES (METALS HANDBOOK, 1987). .....	16
<b>TABELA 2</b> – POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO MÉDIO E DESVIO PADRÃO: VALORES INICIAIS ANTES DOS TESTES DE IMERSÃO. ....	55
<b>TABELA 3</b> – TAXA DE RECONSTRUÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO. ....	60
<b>TABELA 4</b> – PORCENTAGEM ATÔMICA MÉDIA DOS ELEMENTOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE TITÂNIO APÓS IMERSÃO EM SBF POR 10 DIAS.....	69



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BCP	– Fosfato de Cálcio Bifásico
$\beta$ -TCP	– $\beta$ -Trifosfato de Cálcio
CV	– Cyclic Voltammetry
$E_i$	– Potencial Inicial
$E_f$	– Potencial Final
$E_{ca}$	– Potencial de Circuito Aberto
ECM	– Extracellular Matrix
GPa	– Gigapascals ( $10^9$ Pa)
HPA	– Hidroxiapatita
LSV	– Linear Sweep Voltammetry
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
PBS	– Phosphate Buffer Solution
PLD	– Pulsed Laser Deposition
SBF	– Simulated Body Fluid
SLA	– Sandblasted and Acid Etched
$\mu$ A	– Microamperes ( $10^{-6}$ A)
$\mu$ m	– Micrometros ( $10^{-6}$ m)
V	– Volts
XPS	– Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

## SUMÁRIO

### Capítulo I - INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais sobre o titânio e suas ligas.....	13
1.1.1 Metalurgia física.....	14
1.1.2 Propriedades mecânicas do Ti e suas ligas.....	15
1.1.3 Biocompatibilidade e Hipersensibilidade.....	16
1.2 Óxidos sobre Ti e Ti6Al4V.....	18

Capítulo II – OBJETIVOS.....	20
------------------------------	----

### Capítulo III - CORROSÃO EM BIOMATERIAIS

3.1 Tipos de corrosão em implantes .....	21
3.2 Diagrama termodinâmico.....	24
3.3 Conceitos fundamentais de passivação em metais.....	26
3.4. Formação de apatita sobre metais.....	28
3.4.1 Recobrimento biomimético.....	30

### Capítulo IV – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

4.1 O Surgimento de Novas Ligas de Ti.....	31
4.2 Modificação de Superfície do Implante.....	32
4.2.1 Modificação Mecânica.....	33
4.2.2 Modificação Química.....	36
4.2.3 Modificação Eletroquímica.....	38
4.2.4 Modificação por Laser.....	39

### Capítulo V - MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Materiais utilizados.....	40
5.1.1 Célula eletroquímica.....	40
5.1.2 Eletrodos.....	41

5.1.3 Eletrólitos.....	44
5.1.4 Soluções Auxiliares para Estudo da Estabilidade dos Óxidos.....	44
5.1.5 Equipamentos.....	44
5.2 Técnicas eletroquímicas.....	45
5.2.1 Voltametrias Cíclica e Linear.....	43
5.2.2 Potencial de Circuito Aberto.....	47
5.3 Metodologia experimental.....	47

## **Capítulo VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

6.1 Comportamento eletroquímico dos sistemas Ti/TiO <sub>2</sub> e Ti-6Al-4V/TiO <sub>2</sub> .....	49
6.2 Estabilidade dos filmes de óxido crescidos na superfície do titânio.....	51
6.2.1 Estudo do processo de dissolução espontânea dos filmes de óxido através do potencial de circuito aberto.....	53
6.2.2 Reconstrução dos filmes de óxido de titânio após testes de imersão.....	59
6.3 Caracterização dos Óxidos Superficiais.....	63
6.3.1 Caracterização morfológica por MEV.....	63
6.3.2 Caracterização das películas de óxido por XPS.....	64
6.4 Avaliação do crescimento da hidroxiapatita nas superfícies de óxido de titânio.....	66

## **Capítulo VII - CONCLUSÕES.....70**

## **Capítulo VIII – TRABALHOS FUTUROS.....71**

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....72**

## **APÊNDICES.....84**

## Capítulo I

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 Aspectos gerais sobre o titânio e suas ligas

Biomaterial é definido como sendo qualquer substância ou combinação de substâncias, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que possam ser usadas por qualquer período de tempo substituindo quaisquer tecidos, órgãos ou ossos [VON RECUM 1995].

O primeiro registro do uso de implantes metálicos foi uma reparação de fissura de palato utilizando uma placa de ouro, em 1565. Depois de cem anos, há relatos do uso de fios de ouro, ferro e bronze para suturas. Em 1886, foi introduzida uma placa de níquel dentro do osso e em 1895, com a descoberta dos raios X, observou-se a cicatrização óssea nas fraturas. Com isso, foram analisadas as vantagens das fixações metálicas internas e sua utilização foi estimulada.

As ligas de titânio foram originalmente desenvolvidas, principalmente na década de 50, para aplicações aeroespaciais devido à sua característica atrativa de apresentar uma alta razão resistência mecânica/massa específica. Devido à boa resistência à corrosão apresentada pelo titânio e suas ligas em ambientes de alta agressividade, principalmente os de natureza oxidante ou contendo cloretos, o campo de aplicações destas ligas foi ampliado para outras áreas, possibilitando que ocorressem progressos rápidos e significativos nas áreas de instrumentação médica e de implantes cirúrgicos [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987].

Como material, o titânio e suas ligas têm sido bastante pesquisados e testados em numerosas situações. Muitos tipos de ligas de titânio são utilizados em aplicações na área médica: o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V são os mais utilizados. O sucesso clínico das ligas de Ti se dá devido às suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade e deste modo, estão sendo empregadas com sucesso no campo dos implantes ortopédicos, cardiovasculares e dentários [WILLIAMS 1990; DAVIES, LOWENBERG & SHIGA 1990; WANG 1996].

Os primeiros estudos sobre a aplicabilidade do titânio na medicina iniciaram-se em 1940 onde foi concluído que este material era tão eficiente, e talvez melhor, que os aços inoxidáveis. Nas décadas de 50 e 60, o Ti e suas ligas já eram

extensivamente usados na Inglaterra e mais tarde, em 70, se espalhou por vários países sendo utilizados em implantes dentários e aplicações maxilo-faciais. Nesta época, o titânio comercialmente puro (Ti-cp) já se destacava perante os aços inoxidáveis. No final dos anos 70, a liga Ti-6Al-4V era recomendada quando se tratava de próteses de joelho, de inserção de parafusos, placas e fios e de instrumentação. Isto devido à sua durabilidade, baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e boa tolerância do tecido.

No início de 1980, foram observados níveis de alumínio e vanádio nos tecidos próximos ao implante da liga Ti-6Al-4V. No entanto, não foi observado nenhum efeito tóxico ao corpo humano e vários tratamentos superficiais, bem como a presença do óxido espontâneo na superfície da liga, estavam sendo estudados e utilizados para impedir a migração destes íons. Alguns pesquisadores, por volta de 1986, propuseram a troca do elemento vanádio pelo nióbio ou ferro [METALS HANDBOOK 1987]. Com isso, as ligas Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb foram introduzidas na Europa e mostraram ter boa biocompatibilidade, resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade similares ao da liga Ti-6Al-4V. O Ti e suas ligas apresentam uma excelente resistência à corrosão devido à presença de um filme passivo de óxido estável, mais precisamente o  $\text{TiO}_2$ . O potencial de ruptura elétrico do  $\text{TiO}_2$  é extremamente positivo, o que impede a corrosão por pites, frestas e dissolução anódica, em favor da anodização (formação do óxido protetor) e evolução de oxigênio [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987; LUCKEY & KUBLI 1981; KELLY 1982].

### **1.1.1 Metalurgia física**

Desde 1946, quando KROLL desenvolveu um processo comercial de produção de titânio pela redução do  $\text{TiCl}_4$ , este metal tem sido muito pesquisado com o objetivo de desenvolvimento de novas ligas para aplicações em situações onde há a necessidade da combinação de uma alta razão entre resistência mecânica/massa específica e de boas propriedades de resistência à corrosão. Com o desenvolvimento do processo de produção houve uma redução no custo e um aumento na disponibilidade dessas ligas, o que possibilitou a utilização desses materiais como padrão de engenharia em muitas aplicações industriais [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987].

A microestrutura do Ti-cp (comercialmente puro) é essencialmente constituída de cristais  $\alpha$ -Ti (hexagonal compacta) com uma resistência mecânica relativamente baixa. A adição de alumínio estabiliza a fase  $\alpha$ , enquanto que a adição de vanádio estabiliza a fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado). A maioria das ligas de titânio é constituída de cristais da fase  $\alpha$ , portanto monofásicas, ou contém pequenas quantidades da fase  $\beta$  na matriz  $\alpha$ , portanto bifásicas. A liga Ti-6Al-4V é constituída de cristais  $\alpha$  e  $\beta$ . Para aplicações como implantes cirúrgicos, essa liga deve apresentar microestrutura formada por finas dispersões de cristais nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , que podem resultar do processamento do material no campo bifásico  $\alpha + \beta$ . Não deve apresentar uma rede contínua da fase  $\alpha$  envolvendo os cristais primários de  $\beta$ . Também, não deve apresentar grãos alongados da fase  $\alpha$ . A adição destes elementos, Al e V, também contribuem para o aumento da resistência mecânica, como consequência das transformações metalúrgicas [ASM HANDBOOK 1990].

### **1.1.2 Propriedades mecânicas do Ti e suas ligas**

As propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V comparam-se favoravelmente com as de outras ligas metálicas utilizadas em implantes. Seus níveis de resistência são superiores aos do aço inoxidável 316L (AISI 316L) e quase duas vezes aos da liga Co-Cr-Mo e do Ti-grau 4 conforme dados apresentados na Tabela I, referentes ao comportamento em tração das principais ligas. O módulo de elasticidade do Ti-grau 4 e da liga Ti-6Al-4V é aproximadamente a metade quando comparado com o de outras ligas metálicas mais comuns (Tabela I). O baixo módulo resulta em um material que é menos rígido e deforma elasticamente por meio de forças aplicadas. Estas propriedades significaram um desenvolvimento de produtos ortopédicos, onde há uma competição das propriedades elásticas dos ossos longos e do implante cirúrgico. A resistência à fadiga das ligas é aproximadamente duas vezes a do aço inoxidável ou Co-Cr-Mo fundido [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987; LUCKEY & KUBLI 1981; KELLY 1982].

TABELA 1: Propriedades mecânicas de metais e ligas usados em implantes (METALS HANDBOOK, 1987).

Metal ou liga	Lim. de (MPa)	Escoamento (ksi)	Lim. de (MPa)	Resistência (ksi)	Alongamento (%)	Mod.Elasticidade (E) (GPa)	(ksi.10 <sup>3</sup> )
Aço inoxidável 316 , recozido	207	30	517	75	40	...	...
Aço inoxidável 316, trab.à frio	689	100	862	125	12	200	29
Liga de CrCo, bruta de fusão	450	65	655	95	8	248	36
Titânio, grau 2	485	70	550	80	15	110	16
Ti-6Al-4V, recozido	830	120	895	130	10	124	18
Tântalo recozido	140	20	205	30	...	...	...
Tântalo, trab. à frio	345	50	480	70	...	...	...

### 1.1.3 Biocompatibilidade e Hipersensibilidade

A biocompatibilidade destes materiais é reconhecida por médicos pesquisadores. O titânio possui uma toxicidade extremamente baixa e é bem tolerado por ossos e tecidos leves. Experimentos realizados em animais têm revelado que esse material pode ser implantado por um longo período de tempo. O titânio permite ligações diretas osso-implante, fortalecendo a união entre as duas partes e minimizando o processo inflamatório que ocorreria normalmente com qualquer inserção de corpo estranho no corpo humano. O decorrer desse processo inflamatório, praticamente inexistente no caso do titânio, poderia eventualmente levar à encapsulação fibrosa do material por tecido fibroso granulomatoso, reduzindo o contato osso-implante e levando à possível falha do implante. Um crescimento da concentração de elementos metálicos nas adjacências da pele foi observado por análise espectroquímica, no entanto, não há efeitos clínicos adversos [JACOBS *et al.* 1998].

O titânio prontamente forma óxidos; quando o óxido passivo é danificado em uso, sob presença de oxigênio, o material rapidamente sofre o processo de repassivação [POHLER 2000]. Ambos os tipos, Ti-cp e Ti-6Al-4V podem ser submetidos a tratamentos superficiais. Os métodos eletroquímicos são utilizados quando se quer recobrir a superfície do material com um óxido. O processo de passivação utilizando ácido nítrico, como meio oxidante, ajuda a remover contaminantes superficiais e também auxilia na formação natural do filme de óxido

responsável pela alta resistência à corrosão do material. A corrosão é, portanto, incluída na determinação da biocompatibilidade, pois é um fator importante na liberação dos íons metálicos para o corpo humano [WILLIAMS 1990; DAVIES 1990; WANG 1996; METALS HANDBOOK 1987].

Alguns pacientes podem ser alérgicos a metais em contato com a pele. Algumas evidências mostram que os materiais resistentes ao processo de corrosão usados em implantes ortopédicos, como aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo, produzem quantidades mínimas de produto de corrosão. Este produto pode ser responsável por reações alérgicas. Todos os casos de alergia envolvem estas duas ligas que possuem em comum, os elementos cobalto, níquel e cromo, que são os constituintes que provocam sensibilidade. O titânio, assim como seus elementos de liga, não causam hipersensibilidade, até por estarem presentes em baixo teor, como no Ti-6Al-4V. A liga de titânio é a única que não contém os elementos que têm causado alergia; portanto, o implante em pacientes sensíveis é um sucesso.

O titânio tem sido usado com sucesso em implantes cardiovasculares, há duas décadas. Este metal foi selecionado para esta delicada aplicação devido à sua superior resistência à corrosão, baixo peso e suficiente eletronegatividade no meio sanguíneo para ser considerado não trombogênico.

Para a correção cirúrgica de escoliose são bastante empregados fios e parafusos de titânio. O Ti e suas ligas não são susceptíveis ao processo de corrosão por frestas, nos vários níveis de pH encontrados *in vivo*. Em condições normais, esses níveis giram em torno de 7,4 a 7,6, mas podem chegar a 5,5 ou menos em torno de locais com inflamação aguda ou circulação comprometida (PARK 1979).

A alta resistência mecânica e o limite de fadiga da liga Ti-6Al-4V permitem a obtenção de próteses bastante resistentes como as de bacia, cotovelo, joelho, entre outras. Os implantes utilizados nas extremidades inferiores do corpo humano devem suportar de três a quatro vezes o peso do corpo, além de suportar carregamento cíclico (fadiga) que pode atingir níveis em torno de  $3 \times 10^6$  ciclos/ano. As ligas de Ti possuem um comportamento elástico próximo ao do osso do corpo humano, diferentemente dos outros materiais utilizados em implantes.

A biocompatibilidade e a facilidade com que os cirurgiões trabalham com este material o tornam ideal para implantes no maxilar. O Ti e suas ligas foram introduzidas recentemente para resolver os problemas de perda de implantes e



reabsorção dos tecidos. De quatro a seis semanas depois da inserção, a porção do implante inserida na gengiva é firmemente estabilizada na estrutura óssea (integração óssea). Então, o sistema está pronto para receber dentes artificiais. O titânio permite que os tecidos leves cresçam nos seus arredores, promovendo assim uma blindagem contra a penetração de bactérias da cavidade oral [WILLIAMS 1990; DAVIES 1990; WANG 1996; METALS HANDBOOK 1987].

## 1.2 Óxidos sobre Ti e Ti-6Al-4V

Os óxidos de titânio mais comuns são:  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$  [METALS HANDBOOK 1987; GREENWOOD & EARNSTAN 1984]. Dos três estados de oxidação conhecidos do titânio, +2, +3 e +4, o estado +4 ( $\text{TiO}_2$ ) é o mais comum e o mais estável sob várias condições, podendo ser formado anodicamente segundo a reação:



O íon titanoso,  $\text{Ti}^{3+}$ , é uma espécie que, em solução aquosa, é violeta e, apesar de estável em soluções aquosas, é um forte agente redutor. Reage rapidamente e quantitativamente com agentes oxidantes ( $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{MnO}_2$ ) e com o oxigênio do ar. O mais conhecido dos compostos de titânio no estado de oxidação +4 é o  $\text{TiO}_2$ . Apesar do  $\text{TiO}_2$  ser insolúvel em água, dissolve-se levemente em bases fortes formando o íon titanato, cuja fórmula supõe-se ser  $[\text{TiO}_2(\text{OH})_2]^{-2}$ . Quando tratado com ácidos fortes, o  $\text{TiO}_2$  dissolve-se formando espécies como  $\text{Ti}(\text{OH})_3^{+1}$  e  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{+2}$  [LEE 1980; COTTON & WILKINSON 1978]. Não são formados íons  $\text{Ti}^{4+}$  em solução porque a razão carga/raio é muito alta. Com isso, está claro que o  $\text{TiO}_2$  tem propriedades tanto ácidas como básicas e que o íon simples não existe em soluções aquosas. Embora os filmes de  $\text{TiO}_2$  formados naturalmente tenham espessuras menores que 10 nm e sejam invisíveis a olho nu, eles são quimicamente resistentes, sendo atacados por poucas substâncias. Estes filmes de óxidos formados naturalmente na superfície se constituem em barreiras altamente efetivas ao hidrogênio e são normalmente amorfos. Três formas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  são encontradas na natureza: rutilo, que é a mais comum, anatase e brokita, que são as

suas formas polimórficas. O rutilo, contendo teoricamente 60% de Ti, possui como forma estrutural a tetragonal de corpo centrado, com uma massa específica igual a 4,18 - 4,25 g cm<sup>-3</sup> e uma dureza de 6,0 - 6,5 na escala Mohs. Sua coloração pode variar de vermelha para marrom e, ocasionalmente, preta. As formas rutilo e anatase possuem estruturas tetragonais e a forma brokita, ortorrômbica [VAN VLACK 1973].

Com relação aos elementos de liga, Al e V, sabe-se que o minério de alumínio mais importante é a bauxita, que é o nome genérico para diversos minerais com fórmula que variam entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O [METALS HANDBOOK 1987; GREENWOOD & EARNSTAN 1984]. O alumínio, apesar de ser muito eletropositivo, é resistente à corrosão graças à película firme e resistente de óxido que se forma na sua superfície. O único óxido do alumínio é a alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (equação 2).



Por outro lado, o vanádio bastante puro é raro, pois, como o titânio, é muito reativo frente ao O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e C em temperaturas altas, usuais nos processos metalúrgicos. É resistente à corrosão, também por causa da formação de uma película superficial de óxido. A sua principal aplicação é como elemento de liga, à qual proporciona ductibilidade e resistência ao choque. O principal óxido de vanádio é o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que é um óxido predominantemente ácido que se dissolve em NaOH dando soluções incolores com o íon vanadato VO<sub>4</sub><sup>-3</sup> [METALS HANDBOOK 1987; GREENWOOD & EARNSTAN 1984].



## Capítulo II

### OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos principais o estudo da estabilidade de filmes de óxidos anódicos em meios fisiológicos artificiais e a avaliação da técnica potenciodinâmica como uma ferramenta simples para obter-se superfícies de implantes de titânio adequadas à osseointegração.

O objetivo primário seria a obtenção, por forma simples, rápida e barata, de superfícies de implantes de titânio recobertas com filmes de óxidos anódicos que permitiriam uma osseointegração apropriada. As superfícies de amostras de Ti-Grau 2 e da liga Ti-6Al-4V foram recobertas com dióxido de titânio e sua estabilidade foi testada através de medidas de potencial de circuito aberto (dissolução espontânea) e testes de imersão em saliva artificial e sangue artificial, a temperatura ambiente (dissolução forçada).

Para validar a capacidade osseointegrativa dessas superfícies e deduzir o desempenho *in vivo* de implantes de titânio recobertos de uma camada de óxido anódico, foi utilizada a imersão *in vitro* em Simulated Body Fluid (SBF), a 37 °C. Caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de elementos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) permitiram avaliar a presença do TiO<sub>2</sub> e da hidroxiapatita sobre a superfície destes biomateriais.

## Capítulo III

### CORROSÃO EM BIOMATERIAIS

#### 3.1 Tipos de corrosão em implantes

O processo de corrosão de metais é crítico, pois pode afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica dos implantes metálicos, além de introduzir íons adicionais no corpo humano, que podem provocar reações adversas.

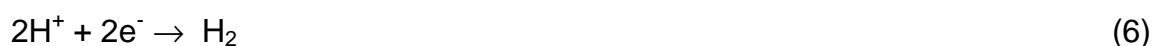
A primeira consideração a ser feita, antes de se usar um metal como implante, é o grau de biocompatibilidade. Alguns efeitos de materiais incompatíveis incluem: interferência do tecido normal crescido próximo ao implante, interferência de reações sistêmicas no corpo humano e transporte e depósito de íons metálicos.

A corrosão é o resultado de reações eletroquímicas do metal com o meio. No processo de deterioração eletroquímica do metal ocorre a liberação de íons metálicos para o meio. Desta maneira, o mecanismo de corrosão é caracterizado pela existência de processos anódicos e catódicos ocorrendo na superfície metálica, ou seja, na interface metal/solução bem como, na interface óxido/solução:

a) Processo anódico: processo de corrosão propriamente dito, que é caracterizado pela oxidação do metal. Genericamente é expresso por:



b) Processo catódico: caracterizado pelo consumo dos elétrons produzidos no processo de corrosão através de uma ou mais das seguintes reações:



A velocidade do processo de corrosão depende basicamente da composição e dos efeitos do meio. Quando o sistema é controlado anodicamente e possui

tendência a formar óxidos protetores estáveis, a velocidade de reação é em muitos casos, bastante lenta ou praticamente zero. Quando se estuda corrosão em implantes, o meio utilizado é o fisiológico, que contém íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), com pH em torno de 7,4 e temperatura de  $37^\circ\text{C}$  [LUCKEY & KUBLI 1981].

Os metais e ligas usados em implantes cirúrgicos sofrem o fenômeno da passivação, onde há o surgimento de um filme superficial protetor que inibe a corrosão e mantém o fluxo da corrente. Os tipos de corrosão que são pertinentes aos materiais utilizados em implantes são: pites, frestas, fadiga, sob tensão e galvânica, entre outras menos importantes.

A *corrosão por pites*, bem como a por frestas, ocorre por ataque localizado e resulta em danos ao implante e liberação de íons metálicos no organismo. A fase inicial do aparecimento dos pites é devido à ruptura do filme de óxido protetor, defeitos no material ou no filme, inclusões ou espaços vazios [METALS HANDBOOK 1987; WILLIAMS 1990, BLACKWOOD & CHOOI 2002]. Quando há ruptura ou a presença de uma fresta, a superfície metálica fica exposta ao ataque dos íons cloreto provenientes dos fluidos do corpo e da água. Mas, rapidamente ocorre o processo de repassivação, onde o pite é recoberto por uma película de óxido protetora. A pequena área do pite, ou da fresta, é a região anódica e o restante do material é a catódica, sendo que a área catódica é maior ou muito maior que a área anódica. Em soluções aquosas contendo íons cloreto, o balanceamento de cargas no interior do pite ocorre com a migração do íon  $\text{Cl}^-$  também, para este local. Desta maneira, a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  no interior do pite aumenta bastante em relação a sua concentração de eletrólito. Os cloretos metálicos formados dentro do pite são instáveis e tendem a se hidrolisar. Sendo assim, a concentração de íons  $\text{H}^+$  dentro do pite é alta (vide reação 7), o que acelera o processo de corrosão.



Estes tipos de corrosão não podem ocorrer nos implantes cirúrgicos. As ligas de Co-Cr-Mo, titânio e a liga Ti-6Al-4V normalmente, quando testadas, não sofrem corrosão por pites ou frestas [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987].

A *corrosão sob fadiga* é resultante da ação combinada do meio eletroquímico e esforços mecânicos cíclicos, causando a fratura. A resistência à fadiga é um fator

muito importante em implantes cirúrgicos metálicos quando se trata de suportar determinada carga, ou ainda, em metais usados em aplicações onde há movimentos cíclicos. O ataque da corrosão pode ser influenciado pelo tipo e pH da solução, presença de oxigênio e temperatura do sistema. O efeito do processo de corrosão depende da frequência cíclica da tensão, onde este processo de corrosão acelera a degradação da trinca após sua nucleação, com a diminuição da frequência. Testes de tração no aço inoxidável 316L, nas ligas Co-Cr-Mo e Ti-6Al-4V, em solução fisiológica de Hank, mostraram que a liga Ti-6Al-4V se destaca, pois possui uma resistência à fadiga superior [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987].

A *corrosão sob tensão* é uma forma de corrosão localizada que ocorre quando um metal é simultaneamente submetido à uma tensão e a um meio corrosivo. Não há mecanismos simples que explicam este tipo de corrosão, mas existem alguns que consideram a interação eletroquímica, a mecânica e fatores metalúrgicos. Um dos mecanismos trata da dissolução anódica na frente de uma trinca, o que causa a ruptura do filme protetor e outro mecanismo envolve a adsorção de íons hidrogênio no topo da trinca e este fato causa a fragilização das ligações entre o metal e o filme.

A corrosão sob tensão difere da corrosão sob fadiga no modo das trincas: frequentemente ramificadas (sob tensão) ou seguem uma direção preferencial e principal de propagação (fadiga) e também, no modo de aplicação da tensão: a carga na corrosão sob tensão é estática enquanto que na sob fadiga, é cíclica. A fragilização por hidrogênio também resulta de uma tensão estática, mas segundo este mecanismo pode ocorrer a absorção de hidrogênio e consequentemente, há a formação de uma região frágil na frente da trinca. O hidrogênio é proveniente da reação catódica. Desta forma, a proteção catódica que normalmente é utilizada para prevenir a corrosão sob tensão não pode ser empregada para bloquear o processo de *fragilização por hidrogênio* [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987].

Com relação aos *implantes dentários*, os materiais sintéticos colocados na cavidade oral reagem com o meio e deterioram-se. As principais formas de ataque ao material metálico são eletroquímicas. A corrosão por cloreto, por exemplo, causa deterioração do material menos nobre; o ataque é usualmente na forma de pites e algumas vezes penetram profundamente na estrutura. O efeito tem como limite a degradação e até a perda da resistência mecânica. A corrosão pode também liberar íons metálicos dentro da região digestiva ou diretamente dentro do tecido bucal.

Processos eletroquímicos, que ocorrem dentro da cavidade oral, podem ser acelerados se diferentes metais estiverem em contato formando uma célula galvânica. A corrente galvânica causa dor e mudanças patológicas. A liga dentária alcança um potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) que pode ser medido em função de um eletrodo de referência. A corrosão propriamente dita é diretamente causada pelas reações anódicas.

A reação catódica mais importante no meio oral é a redução do oxigênio dissolvido na saliva (vide reação 5). Esta reação tem um alto potencial de equilíbrio ( $\sim +0,55 \text{ V x ECS}$  em eletrólito neutro), mas é relativamente lenta. Outra reação catódica comum é a redução dos íons hidrogênio (vide reação 7) que é menos evidente quando se trata do meio oral, mas pode ser importante com relação a frestas e poros sobre a liga, onde este processo é favorecido em condições ácidas e na falta de oxigênio. Outras reações catódicas são de menor importância.

A reação anódica mais importante sobre materiais dentários é a oxidação do metal ou metais. A oxidação ocorre na forma de liberação de íons, ou seja, de dissolução do material com ou sem a formação de um produto sólido resultante do processo corrosivo. No caso da dissolução, ou quando os produtos sólidos de corrosão não são protetores, o resultado é a deterioração do material dentário. Se o produto de corrosão for protetor, ele protegerá a superfície e diminuirá a velocidade das reações eletroquímicas. É o caso do titânio e de suas ligas, cujo óxido protetor é basicamente o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ , mais comum e mais estável) ou uma mistura de óxidos [WILLIAMS 1990; METALS HANDBOOK 1987].

### 3.2 Diagrama Termodinâmico

A estabilidade termodinâmica das várias fases, como metais, íons metálicos e óxidos, pode ser ilustrada como função do potencial de eletrodo e do pH do eletrólito, em um diagrama que é chamado de diagrama de Pourbaix. Estes diagramas podem ser usados para prever as tendências do processo de corrosão, região de imunidade, dissolução ativa e passivação de um metal num dado pH e potencial, mas cabe lembrar que estes diagramas são termodinâmicos e portanto, não fornecem nenhuma informação sobre as velocidades das reações, ou seja, não há parâmetros cinéticos. Nos diagramas, as linhas tracejadas (a) e (b) delimitam o

domínio de estabilidade da água, enquanto que as linhas cheias, o domínio de estabilidade dos compostos indicados.

No diagrama de potencial em função do pH para o sistema Ti/H<sub>2</sub>O (Figura 1) construído por Pourbaix, é possível se conhecer as condições de equilíbrio das principais espécies envolvidas [POURBAIX 1974].

A região de imunidade corresponde à região de estabilidade do Ti, conforme mostrado na Figura 1. A região de passividade corresponde à região de estabilidade dos óxidos TiO, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>3</sub>, principalmente. Em soluções com pHs ácidos, entre 0 e 5, o processo de corrosão é bastante acentuado para potenciais menores que -1,8 V. Em potenciais fortemente catódicos, pode ocorrer a formação de hidretos de titânio. É possível observar também que, em presença de água, o óxido mais provável de ocorrer é o TiO<sub>2</sub>. A estabilidade do TiO<sub>2</sub>, por toda escala de pH, é indicada num largo intervalo de potenciais, desde altamente oxidantes até potenciais medianamente redutores. A ruptura do filme de TiO<sub>2</sub> e a resultante corrosão do Ti pode ocorrer sob condições ácidas redutoras. A faixa de estabilidade do TiO e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situa-se fora da faixa de estabilidade da água. Portanto, haverá tendência ao desprendimento de hidrogênio com consequente oxidação do Ti a TiO<sub>2</sub> e Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

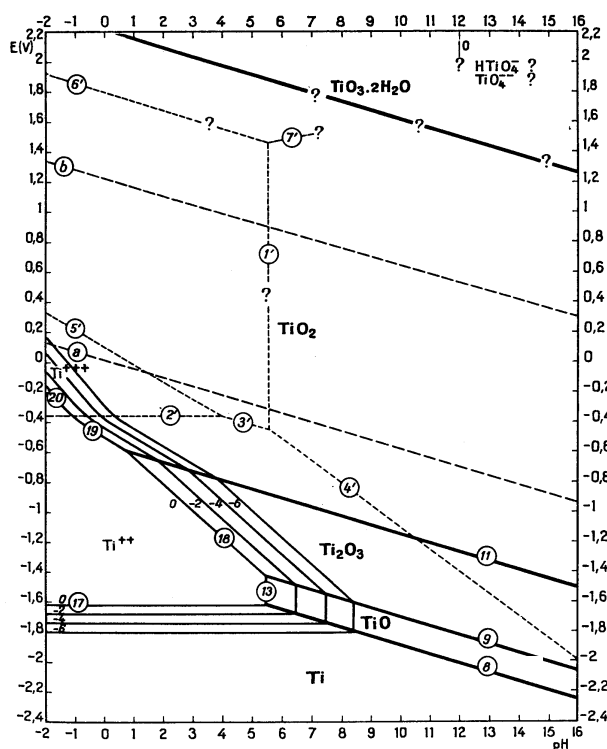


FIGURA 1 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O Ti EM MEIO AQUOSO: REPRESENTAÇÃO DOS POTENCIAIS DE EQUILÍBRIO (E/V) EM RELAÇÃO AO pH.



### 3.3 Conceitos fundamentais sobre passivação em metais

Os metais, em contato com o oxigênio e a água da atmosfera, são fundamentalmente instáveis. Com exceção dos metais nobres, todos os outros mostram uma tendência termodinâmica para voltar aos óxidos dos quais a maioria deles foram extraídos. Como mencionado anteriormente, a corrosão dos metais pode ser inibida pela formação de um filme de óxido, do tipo protetor, sobre sua superfície, originado pelo próprio processo corrosivo. Nesta condição, o metal se encontra no estado passivo. Assim, faz-se necessário entender o fenômeno de passivação. Este fenômeno tem sido observado desde o final do século XVIII [UHLIG 1971], quando se analisava o comportamento de ferro em ácido nítrico concentrado. FARADAY, em 1836, observou os efeitos galvânicos na passivação de metais, associando o transporte de carga ao fenômeno químico de formação de óxido. Um metal é passivável quando, ao se aumentar seu potencial para valores mais positivos, ocorre inicialmente um aumento na taxa de corrosão, encontrando-se portanto, no estado ativo (vide FIGURA 2). Com o posterior aumento do potencial ocorre uma diminuição relativamente acentuada na corrente de corrosão. Continuando a aumentar o potencial, verifica-se que pouca ou nenhuma mudança ocorre na intensidade da corrente de corrosão. Nesta condição, diz-se que o metal está no estado passivo.

A transição do estado ativo para o passivo requer, além da natureza do metal envolvido, que a corrente de corrosão no estado ativo atinja determinados níveis, necessários à formação de um filme protetor superficial. A corrente anódica necessária para que ocorra a transição do estado ativo para o passivo é denominada de corrente crítica ( $I_c$ ) e ocorre num potencial também denominado de crítico para a passivação ( $E_c$ ). Nesta condição, a transferência de cátions do metal para o eletrólito é inibida pela presença de um filme passivo superficial, reduzindo consideravelmente a sua taxa de dissolução. Segundo VETTER (1967) a corrente que passa através do filme deve-se, principalmente, ao fluxo de íons no interior do filme. Com isso, a característica de passivação será proporcional à resistência do filme e aos fluxos iônico e eletrônico.

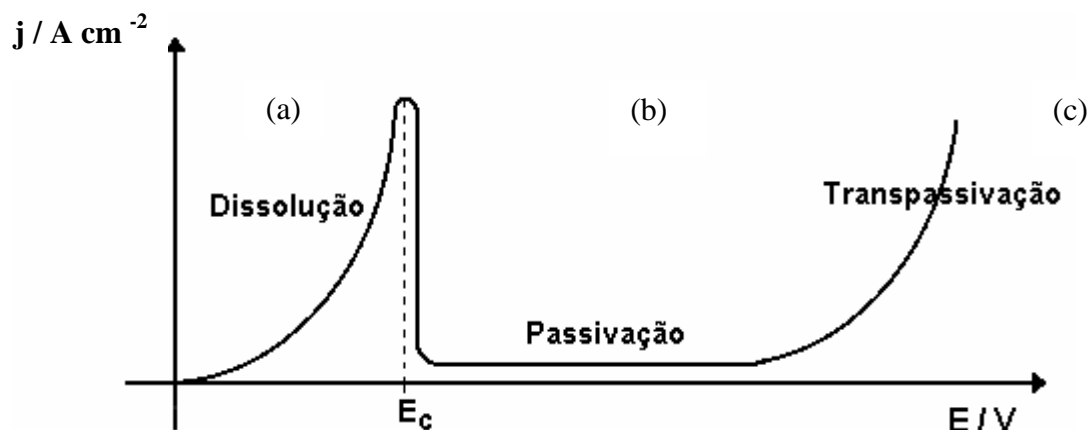


FIGURA 2 - CURVA ESQUEMÁTICA DE DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO POTENCIAL ( $E_c$ : POTENCIAL CRÍTICO). [AUTORIA PRÓPRIA]

A transição do estado ativo ao passivo é bem caracterizada pela forma das curvas de densidade de corrente em função do potencial, conforme a FIGURA 2. Na região (a) ocorre a dissolução ativa do metal, onde os íons metálicos dissociam-se no eletrólito. Em potenciais mais positivos que  $E_c$  (potencial crítico de passivação), o filme superficial é formado e a densidade de corrente apresenta uma diminuição acentuada. No intervalo de potenciais correspondente ao estado passivo, há uma pequena corrente de dissolução anódica chamada corrente passiva a qual é, geralmente independente do potencial, num determinado intervalo. Para potenciais mais positivos que aqueles da região passiva, ocorre o fenômeno de transpassivação, quando o metal volta novamente ao estado ativo, caracterizado por uma corrente de dissolução metálica muito maior que a corrente passiva e que é dependente do potencial (região (c)); nesta região de potenciais ocorre a dissolução do filme passivante e o aparecimento de oxigênio devido à oxidação da água.

É importante lembrar que existem alguns metais que não seguem esse comportamento. Alguns apresentam comportamento passivo [YOUNG 1962] sem apresentar o estágio transpassivo em condições consideradas normais, como exemplo os metais do tipo válvula (Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Al) que não apresentam, comumente, uma região transpassiva de redissolução ativa nas curvas de densidade de corrente em relação ao potencial. Os óxidos dos metais válvula apresentam altos valores de calor de formação, ponto de fusão, ponto de ebulição, energia reticular e condutividade elétrica (característica semicondutora). Estes altos

valores indicam uma forte coesão de seus óxidos, além de estabilidade física, química, térmica e elétrica. Eles possuem uma forte tendência à formação de óxidos espontâneos e estáveis em diferentes meios e condições [YOUNG 1962; VIJH 1969].

### **3.4. Formação de apatita sobre metais**

Atualmente, titânio e suas ligas são considerados biocompatíveis e comercialmente eles têm sido utilizados com muito sucesso para implantes ortopédicos e odontológicos. Vários estudos mostram que quando o Ti é inserido dentro do corpo humano forma-se um íntimo contato com o osso, em um processo chamado de osteointegração. O Ti e suas ligas têm um comportamento biocompatível, pois o Ti é passivo em soluções aquosas, e o filme passivo que se forma sobre sua superfície é estável até mesmo no sistema fisiológico.

Segundo Hanawa [1991] no estágio inicial de imersão em uma solução eletrolítica, íons fosfatos e cálcio são adsorvidos pelas superfícies do Ti e suas ligas. Geralmente a superfície de um óxido é coberta com grupos hidroxilas os quais são dissociados eletricamente em soluções aquosas. A solução tem um pH no qual as cargas elétricas devido a essas dissociações são balanceadas e a carga superficial torna-se aparentemente zero. Este pH é chamado de “ponto de carga zero” ou “ponto isoelétrico”. No caso do  $\text{TiO}_2$  esse ponto é próximo de 7. No meio fisiológico, entretanto, a carga elétrica sobre a superfície desses óxidos é balanceada e a influência da carga elétrica sobre o sistema fisiológico é menor. O mecanismo de formação de apatita sobre essa superfície é em decorrência do rápido aumento inicial da concentração de íons  $\text{Na}^+$  e do pH do meio fisiológico, com diminuição gradual das concentrações de íons cálcio e fosfatos do meio fisiológico. Os grupos  $\text{Ti-OH}$  induzem a nucleação de apatita e o aumento do produto da atividade iônica acelera esse processo de nucleação. A apatita cresce espontaneamente através do consumo de íons cálcio e fosfatos presentes no meio fisiológico. A camada de apatita resultante é fortemente ligada ao substrato, sendo integrada a ele através de uma camada de titânia hidratada e óxido de titânio [KOKUBO 1998].

Um fosfato de cálcio similar à apatita é naturalmente formado sobre o Ti quando este é imerso em uma solução eletrolítica cujo pH é próximo daquele do meio fisiológico. Um ponto interessante é se este fenômeno ocorre no corpo

humano, em outras palavras, se o fosfato de cálcio é formado sobre o implante de Ti. Durante o processo de reparo após a implantação, Ti pode encontrar um grande número de variações no pH, concentrações eletrolíticas, enzimas, metabólitos e espécies celulares. Entretanto, não somente os íons minerais mas também os fatores acima discutidos agem sobre a superfície desse implante.

De acordo com Hanawa [1991] independente da presença sobre o Ti de uma camada de fosfato de cálcio similar a apatita, o osso não adere aos implantes de Ti como adere a hidroxiapatita. Essa discrepância é explicada da seguinte maneira: a camada de fosfato de cálcio formada sobre o Ti é muito fina, mesmo após 30 dias de imersão. Essa fina camada de fosfato de cálcio é afetada eletronicamente pelo  $\text{TiO}_2$  e o Ti metálico em si, indicando que não pode exibir propriedade de fosfato de cálcio no meio fisiológico. Por isso, no sistema fisiológico hidroxiapatita e Ti têm propriedades diferentes. Sabe-se que 1  $\mu\text{m}$  de espessura é necessário para que essa camada mostre propriedade de fosfato de cálcio. Esta espessura é da magnitude da qual Ti recoberto com apatita mostra indução óssea. Além do mais, o fosfato de cálcio não está presente sobre o Ti ao mesmo tempo em que é implantado. Isto indica que a propriedade superficial do Ti é completamente diferente daquela da hidroxiapatita no estágio inicial da implantação.

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido feitos com o intuito de sintetizar em laboratórios compostos da família dos fosfatos de cálcio que pudessem, por similaridades, substituir partes do esqueleto e fossem tratados pelos tecidos vivos adjacentes ao implante como parte do próprio corpo do paciente. Os materiais com esta característica, além de biocompatíveis, são bioativos e são ideais para implantes de longa permanência [LE GEROS, 1990]. Os esforços para sintetizar estes materiais, entretanto, têm sido dificultados pelo grande número de compostos que constituem a família dos fosfatos de cálcio e também pela significativa diversidade de comportamento desses compostos quando expostos ao meio fisiológico. Exemplos disto são a hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  e o fosfato tricálcico  $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_4)_2$ . A hidroxiapatita é um material bioativo tido como insolúvel no meio fisiológico, porém o  $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_4)_2$  é classificado como reabsorvível e, portanto solúvel no meio fisiológico [LE GEROS, 1990]. Essas diferentes propriedades afetam diretamente o tipo de utilização do material.

### 3.4.1 Recobrimento biomimético

A utilização de materiais cerâmicos e metálicos para a construção ou substituição de porções do tecido ósseo humano tem se tornado uma prática comum em diversas especialidades médicas nos últimos 20 anos. Isto tem contribuído fundamentalmente ao desenvolvimento de cerâmicas e materiais biocompatíveis. Para combinar resistência mecânica dos materiais bioinertes e/ou biotoleráveis com a bioatividade dos materiais existem basicamente duas possibilidades: preparação dos compósitos e recobrimento do biomaterial, de boa resistência mecânica, com uma camada de material bioativo.

Vários tipos de recobrimentos podem ser realizados para obtenção de materiais bioativos, entre eles, por íons *sputtering*, por plasma *spraying*, por métodos sol-gel, eletrólise e processos biomiméticos. Aqui o método a ser empregado será o biomimético devido à sua praticidade e o intuito de se estudar os processos naturais e espontâneos.

A hidroxiapatita biológica presente no tecido ósseo vivo se diferencia da obtida por métodos sintéticos por sua menor cristalinidade e a presença de substituição iônica em sua estrutura, considerando-se que estas particularidades desempenham um papel importante em seu comportamento biológico [LE GEROS, 1991].

Assim, as hidroxiapatitas biológicas presentes nos distintos sistemas vivos apresentam uma relação molar de Ca/P inferior a razão estequiométrica de 1,67. Observa-se que quanto mais maduro for o tecido, a razão Ca/P fica mais próxima do valor estequiométrico. De maneira semelhante, observa-se um aumento da cristalinidade do tecido com o aumento dessa razão. Este comportamento tem implicações fisiológicas de grandes magnitudes. Quanto mais jovem e menos cristalino for o tecido, melhor poderá desenvolver-se e crescer mais rápido, pois com a sua falta de estequiometria pode armazenar outros elementos necessários para o organismo durante seu crescimento, foram observados na estrutura da hidroxiapatita biológica substituições e inclusões tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , entre outras [AOKI, 1994].

## Capítulo IV

### LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

#### 4.1 O Surgimento de Novas Ligas de Ti

Apesar da excelente resistência à corrosão, a liga de Ti-6Al-4V se mostrou pouco resistente em situações de alta fricção. No começo dos anos 80, altos níveis de fragmentos contendo esses elementos eram encontrados no tecido em torno de superfícies de implantes com alto desgaste, como no joelho e no quadril [WANG 1996]. Vários estudos [LAING *et al.* 1967; STEINEMANN 1980; PERL E BRODY 1980; MCLACHLAN *et al.* 1986; STEINEMANN 1984; SLANINA *et al.* 1985; VAN DER VOET *et al.* 1991; CRAPPER *et al.* 1993] demonstraram que o vanádio causa efeitos citotóxicos e reações teciduais adversas, enquanto que o alumínio foi associado a possíveis doenças neurológicas, como o Alzheimer's [PERL & BRODY 1980].

Por essa razão, foi-se em busca de outras ligas de titânio que não contivessem esses elementos e que pudessem satisfazer as necessidades de resistência mecânica e corrosiva, sem comprometer o tecido ao redor do implante e a saúde do paciente. Ligas de Ti contendo os elementos Nb, Zr, Ta, e Pt continuam sendo avaliadas extensivamente, já que esses cinco elementos foram identificados como sendo os únicos que não produzem reação tecidual adversa [GEETHA *et al.* 2001].

A primeira geração de novas ligas surgiu por causa da preocupação com o vanádio. Algumas delas incluíam o Ti-5Al-2.5Fe (Borowy e Kramer, 1984) e o Ti-6Al-7Nb (Semlitsch *et al.*, 1992). Porém essas ligas ainda continham alumínio, e criaram-se novas alternativas, baseadas no sistema Ti-Mo, como por exemplo o TMZF [Ti-12Mo-6Zr-2Fe] (Howmedica Inc., 1993), Ti-15Mo-5Zr-3Al (Steinemann *et al.* 1993), TIMETAL© 21SRx (Fanning, J.C., 1994), e Ti-15Mo (Synthes USA, 1994). As ligas de primeira geração ainda continham um alto teor de Mo, outro metal relacionado com toxicidade tecidual em estudos com animais (LAING *et al.* 1967), partindo-se então para uma segunda geração de novas ligas de titânio onde o Mo havia sido retirado, como por exemplo nas ligas Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd e Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd (Okazaki *et al.*, 1993). Porém, Sn e Pd elemental não

demonstravam boa biocompatibilidade, passando-se então por várias outras composições: Ti-13Nb-13Zr (Smith and Nephew Richards Inc., 1993), Tiadyne 1610 (Tiadyne Wah Chang Albany, 1993), TNZT [Ti-35Nb-7Zr-5Ta] (Ahmed *et al.*, 1995), TNZTO [Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.4O], e Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (Kuroda *et al.*, 1998). A evolução do módulo de elasticidade dessas novas ligas e como esses valores se comparam ao osso podem ser observados na FIGURA 3.

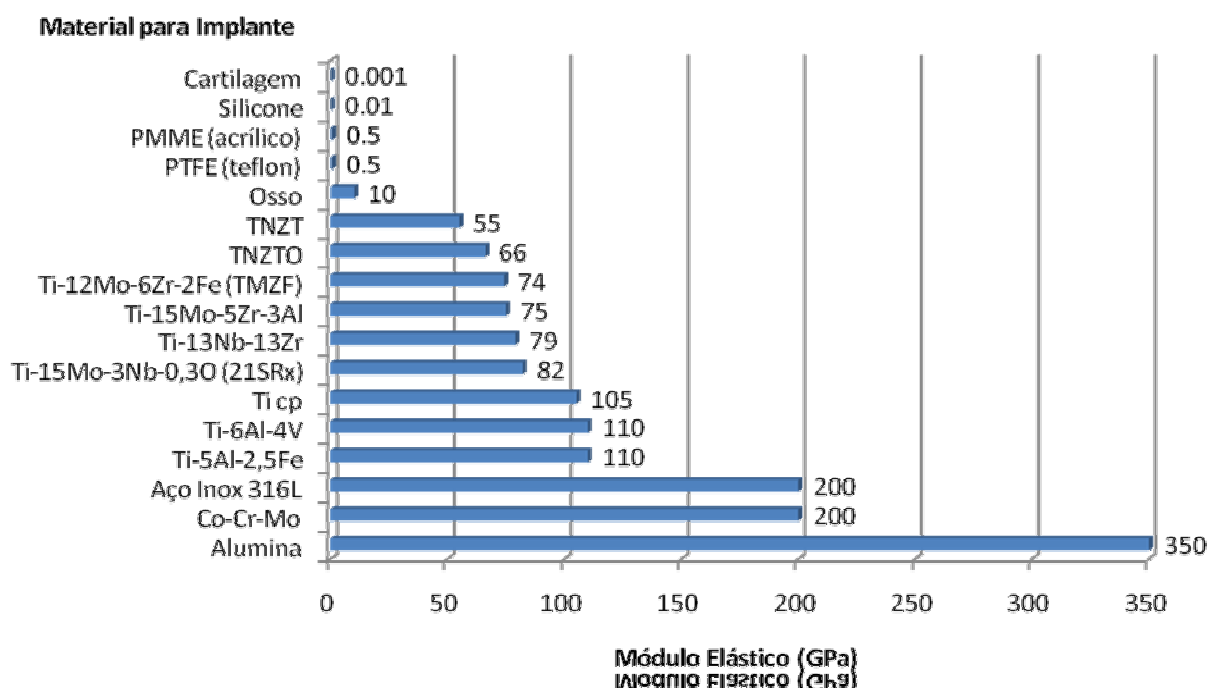


FIGURA 3 - COMPARAÇÃO DO MÓDULO DE YOUNG DAS VÁRIAS LIGAS DE TITÂNIO [adaptado de LONG E RACK 1998].

## 4.2 Modificações de Superfície do Implante

Existem vários métodos possíveis para se modificar as superfícies dos implantes. Seria impossível discutir todos esses métodos dentro do escopo desse trabalho, portanto foram destacados alguns dos mais interessantes e comuns nas indústrias e no meio acadêmico. Entre eles estão as modificações mecânica, química, eletroquímica e por laser. É comum encontrar pesquisadores que combinam dois ou mais tratamentos na superfície de um mesmo implante, ou os comparam entre si. Muitos desses tratamentos empregam também um tratamento térmico em conjunto, como será ilustrado a seguir.

#### 4.2.1 Modificação Mecânica

Até hoje existem controvérsias sobre a correlação entre a rugosidade da superfície do implante e a osseointegração. SHALABI e pesquisadores (2006) analisaram o efeito da rugosidade superficial do implante na resposta tecidual óssea e fixação do implante através de uma extensa revisão de literatura. Foram filtrados 5966 artigos publicados entre 1953-2003 no MEDLINE e incluídos apenas os que atendiam a alguns seletos critérios de seleção, entre eles:

Estudos *in vivo* em animais analisando a rugosidade do implante e cura tecidual óssea; (470 artigos)

Observações de três meses de cura óssea, com medidas de topografia e testes biomecânicos; (23 artigos)

Dados de rugosidade de superfície relacionados à valores de contato osso-implante (BIC) e testes biomecânicos; (14 artigos)

Apesar de o número de publicações que atendiam à todos os critérios de inclusão ter sido considerado bastante limitado, a análise estatística indicou evidências de uma relação positiva entre contato osso-implante e rugosidade superficial.

Além de usinagem e polimento, modificações mecânicas nas superfícies de implantes são normalmente feitas através do que é chamado de “sand-blasting” ou “grit-blasting”, que consiste em bombardear a superfície com partículas projetadas em alta velocidade por ar comprimido. Essas partículas podem ser de diferentes materiais e tamanhos. A rugosidade e outras características do implante são alteradas de acordo com o material cerâmico utilizado e da granulometria desses projéteis, além do fato de que essas partículas ficam frequentemente embutidas no implante e podem alterar suas propriedades físico-químicas.



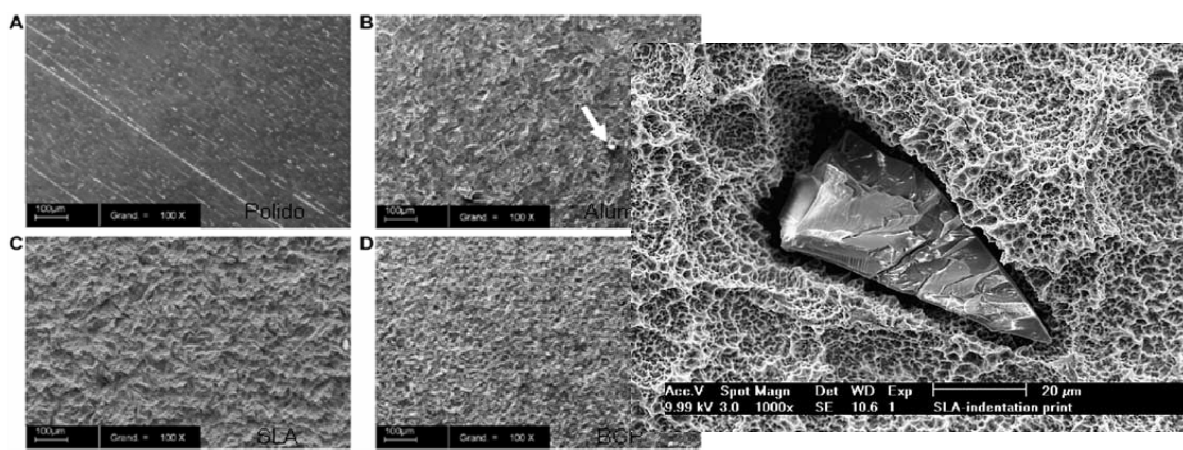


FIGURA 4 – SUPERFÍCIES JATEADAS COM DIFERENTES PARTÍCULAS [LE GUEHENNEC *et al.* 2008], E  $\text{Al}_2\text{O}_3$  EMBUTIDO EM SUPERFÍCIE DE IMPLANTE APÓS JATEAMENTO COM ALUMINA [CONFORTO *et al.* 2004]

Le Guehennec e sua equipe de pesquisadores (2008) estudaram os efeitos da rugosidade de 4 tipos de superfície de titânio nas interações iniciais com células osteoblásticas precursoras de tecido ósseo: Polimento especular com lixas e suspensão de diamantes; Jateamento com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); Jateamento com BCP (fosfato de cálcio bifásico); Superfície de implante comercial “SLA” (bombardeada com alumina 0.25-0.5 mm e tratada em mistura de ácidos  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$  - Institut Straumann AG, Waldenburg, Switzerland).

A superfície polida estava coberta de  $\text{TiO}_2$  e contaminantes de C, enquanto a jateada com alumina continha traços altos de Al. As superfícies jateadas com BCP e SLA estavam completamente recobertas de células em 2 dias. Em comparação com crescimento e atividade de culturas controle em plástico, a superfície polida apresentou resultado igual, a jateada com alumina pior, e a BCP e SLA foram superiores. A superfície jateada com BCP mostrou traços de cálcio e fósforo e nenhum contaminante, mostrando ser um procedimento bastante promissor, enquanto que a jateada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nesse estudo, mostrou-se piorada.

Citeau e sua equipe (2005) bombardearam discos de Ti-6Al-4V com uma mistura bifásica de fosfatos de cálcio (BCP) contendo Hidroxiapatita (HA) e  $\beta$ -Trifosfato de Cálcio ( $\beta$ -TCP) a uma razão de 75/25 por peso e um tamanho médio de partículas de 41  $\mu\text{m}$ . Três grupos de amostras foram comparados: Polimento automático e manual; Jateadas com BCP e passivadas em ácido nítrico 26% por 1 hora; Deixados como usinados e passivados igual no passo 2.

Esse estudo demonstrou pela primeira vez o uso satisfatório de BCP para jateamento. Aumentou a rugosidade da superfície do implante e mostrou-se não-citotóxica à osteoblastos de camundongos. Outros estudos experimentais [MUELLER *et al.* 2003; NOVAES *et al.* 2002; PIATTELLI *et al.* 2002] já haviam demonstrado um aumento no contato osso-implante com o jateamento da superfície por algum fosfato de cálcio (HA ou  $\beta$ -TCP) em comparação a superfícies usinadas, mas nunca em uma mistura bifásica como nesse caso. Por serem reabsorvíveis, o uso desses materiais deixa para trás uma superfície rugosa e limpa de componentes que não pertençam à composição original do implante.

Lüthen e pesquisadores (2005) compararam 4 modificações de superfície em cp Ti, Grau 2: Polimento com lixa de SiC (P4000), usinagem (sem tratamento), jateado com esferas de vidro (180–300  $\mu$ m; 3.5 bar), e jateado com partículas de corundum (óxido de alumínio) (500–600  $\mu$ m; 6 bar).

Anselme e colegas (2000) compararam 4 modificações de superfície em Ti-6Al-4V: Polimento mecânico (ranhuras não-orientadas) com lixa de SiC (P4000-P80), polimento manual (ranhuras orientadas) com lixa de SiC (P4000-P80), jateado com esferas de alumina (500  $\mu$ m), e jateado com esferas de alumina (3000  $\mu$ m)

Ambos os estudos fizeram inúmeras análises citológicas de viabilidade celular e medidas de componentes celulares. Ficou evidente que a rugosidade da superfície influencia na adesão e proliferação celular, porém as controvérsias sobre a natureza dessa influência ainda persistem. Por exemplo, o estudo de Anselme e pesquisadores (2000) indicou uma correlação negativa entre a rugosidade da superfície e a adesão e proliferação celular.

Aparicio e sua equipe (2003) encontraram diferenças no comportamento eletroquímico de implantes de cp Ti jateados com diferentes materiais e tamanhos de partículas. Observaram redução na resistência à corrosão devido ao aumento da área superficial e a introdução de tensões compressivas residuais na superfície, introduzidas pelo jateamento. Em compensação, em outro estudo, a equipe de pesquisadores de Piattelli (2003) estudou os efeitos do jateamento com partículas de alumina (100-120  $\mu$ m; 5 atm; 1 min.) em parafusos de Ti cp Grau 3 implantados em tíbias de coelhos. Estes estudos indicaram a ausência de diferenças estatísticas para contato osso-implante (Bone-to-Implant Contact - BIC) ou no número de osteoclastos presentes na superfície, concluindo que resíduos de óxido de alumínio não afetam a osseointegração desses implantes de titânio.

De qualquer forma, a possibilidade de resíduos de óxido de alumínio interferirem nas propriedades físico-químicas do implante, além de serem difíceis de remover (até por alumina ser insolúvel em ácido), gerou também o uso de jateamento com  $\text{TiO}_2$  [LE GUEHENNEC *et al.* 2007]. Um estudo comparativo [RONOLD E ELLINGSEN 2002] mostrou por testes mecânicos que a adesão máxima osso-implante foi obtida com partículas de  $\text{TiO}_2$  com granulometria em torno de 180-220  $\mu\text{m}$ . Estudos experimentais [IVANOFF *et al.* 2001; RASMUSSEN *et al.* 2001] mostraram aumento significativo de contato osso-implante (BIC) de amostras jateadas com  $\text{TiO}_2$  em comparação com implantes deixados como usinados. Finalmente, estudos clínicos comparativos [GOTFREDSEN E KARLSSON 2001; RASMUSSEN *et al.* 2005; VAN STEENBERGHE *et al.* 2000; ASTRAND *et al.* 1999], alguns com até 10 anos de duração, tem demonstrado o alto sucesso dos implantes com superfícies jateadas por  $\text{TiO}_2$  em comparação à usinadas, com níveis mais altos de tecido ósseo marginal e vida útil maior.

#### 4.2.2 Modificação Química

Existem vários métodos químicos para modificação de superfícies de implante de titânio. Além dos métodos eletroquímico e bioquímico, vale ressaltar o tratamento ácido e o tratamento alcalino. Além desses, existem outras técnicas mais recentes, entre elas a de maior destaque, denominada de processo sol-gel.

O tratamento com ácidos fortes como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$  é outro método de se introduzir rugosidades à superfície do Ti. Cria micro-fendas de 0.5-2  $\mu\text{m}$  na superfície [MASSARO *et al.* 2002; ZINGER *et al.* 2004], e foi demonstrado que melhora significativamente a osseointegração [WONG *et al.* 1995].

Um procedimento denominado “dual acid-etching” é descrito com muita frequência na literatura. Consiste na imersão do implante de Ti em uma mistura de  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados por vários minutos, a uma temperatura acima de 100  $^\circ\text{C}$ . Estudos [CHO E PARK 2003; PARK E DAVIES 2000; TRISI *et al.* 2003; DAVIES 1998; TRISI *et al.* 2002; TRISI *et al.* 2003B; COCHRAN *et al.* 2002; KLOKKEVOLD *et al.* 2002] sugerem que esse tratamento gera uma topografia específica que permite uma forte associação à rede de fibrinas, promovendo adesão de células osteogênicas, rapidamente melhorando a aposição óssea e aumentando o contato osso-implante.

Vanzillotta e colegas (2006), por exemplo, fizeram um estudo comparativo após tratamento com HCl 18% + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 48%, por 60s a 55 °C. Essas amostras eram então submetidas a um de dois tratamentos: anodização com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 8% em etanol, 20 V, 10 min, ou oxidação térmica a 450 °C/ 1 h + NaF (4%, 40 min). A avaliação *in vitro* foi feita através da imersão em Simulated Body Fluid (SBF), verificando o conteúdo de cálcio nucleado. Os resultados mostraram uma camada de fosfato de cálcio na superfície dos implantes para todos os tratamentos acima, que não foi o caso para as amostras controle sem nenhum tratamento.

Outro tratamento bastante utilizado é o AHT (Alkali- and Heat-treatment), originalmente criado [KIM *et al.* 1996] pelo respeitadíssimo grupo da Universidade de Kyoto para a preparação de superfícies bioativas no Ti e suas ligas. O material foi imerso em uma solução 5–10 M de NaOH ou KOH por 24 h depois enxaguada com água destilada e submetida a lavagem ultrasônica por 5 min. As amostras foram então secas em uma estufa a 40 °C por 24h, de pois tratadas termicamente por 1h a 600-800 °C e 104-105 Torr. Depois de trata das, as amostras foram submetidas a imersão em SBF por 4 semanas, onde uma camada densa e uniforme de apatita foi nucleada na superfície.

Outro estudo [NISHIGUSHI *et al.* 1999] desse mesmo grupo demonstra inclusive que a combinação de tratamento alcalino e térmico produz ligações diretas osso-implante, enquanto que somente o tratamento alcalino não tem esse efeito.

São comuns os estudos que combinam alguns tratamentos em sequência. Por exemplo, Wen e pesquisadores (1997; 1998a; 1998b) desenvolveram uma metodologia para aumentar a bioatividade de diferentes tipos de Ti, ou seja, criando óxidos microporosos na superfície que permitem a rápida deposição de camadas de fosfato de cálcio. Apesar de efetivo, o método se mostra bastante complexo, envolvendo imersão em ácidos HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH fervente, e outras 2 soluções de pré-calcificação até se obter o implante preparado. Além disso, os tratamentos químicos podem reduzir as propriedades mecânicas dos implantes ao introduzirem micro-trincas na sua superfície [YOKOYAMA *et al.* 2002].

### 4.2.3 Modificação Eletroquímica

A modificação eletroquímica consiste de uma oxidação anódica da superfície do implante com subsequente formação de filme de óxido. As propriedades estruturais e químicas desses óxidos anódicos podem ter bastante variação, alterando-se parâmetros do processo como o potencial anódico, composição e concentração do eletrólito, corrente, tempo e temperatura.

Das e colegas (2007) compararam a superfície de Ti cp anodizado a 20 V, a 30 °C em 3 eletrólitos: HF, onde houve colonização celular,  $H_3PO_4$ , que mostrou boa adesão celular com extensão de ECM entre as células, e  $H_2SO_4$ , que mostrou pouco crescimento, inclusive com morte celular. Em seguida, submeteu as amostras a até 21 dias em SBF. Observou baixa nucleação de apatita nas amostras anodizadas e nenhuma deposição nas amostras polidas controle. Portanto, submeteu as amostras anodizadas a tratamento térmico por 2 h, a 400 °C e 600 °C. Esse tratamento mudou a composição e morfologia dos filmes de óxido, e mostrou nucleação significativa de apatita já com sete dias.

Yang e sua equipe (2004) anodizaram Ti cp em  $H_2SO_4$  por 1 min. em 3 potenciais. Foram submetidas a tratamento térmico a 600 °C, 1 h, além de testadas em SBF: 90 V – sem nucleação de apatita sem tratamento térmico; 155 V – melhorou nucleação após tratamento térmico; 180 V – ótima nucleação, independente dos parâmetros. Todas as amostras nuclearam apatita em SBF após receberem tratamento térmico.

A equipe de pesquisadores de Zhu (2001) testou um novo eletrólito de glicerofosfato de cálcio (Ca-GP) e acetato de cálcio (CA) em oxidação galvanostática. Obtiveram um filme grosso, poroso, de alta cristalinidade, além de enriquecido com Ca e P a uma razão de 1,67, porém, observaram que as condições ideais de crescimento eram de 0,02 M Ca-GP, 0,15 M CA, densidade de corrente de 70 A/m<sup>2</sup>, e voltagem final de aproximadamente 350 V, parâmetros bastante agressivos.

#### 4.2.4 Modificação por Laser

Devido à alta coerência e direcionalidade, os raios laser podem ser usados para diferentes modificações de superfície de implantes, como por exemplo: o re-derretimento da superfície de Ti, variando os parâmetros do tratamento a laser para variar a composição da superfície; formação de uma camada de 0,5-1 mm de ligas na superfície, que pode ser pela solidificação da poça de pó (NiAl ou  $ZrO_2$ ) derretido por laser, ou pela fixação de gás nitrogênio para formar TiN, altamente duro e resistente à corrosão; por “laser cladding”, o recobrimento de uma superfície utilizando laser desfocalizado; ou a deposição por laser pulsado (PLD). Arias e colegas (2003) demonstraram que a força de adesão de camadas de hidroxiapatita (HA) depositadas na superfície por PLD é muito maior que as mais comuns feitas por spray de plasma, que comumente apresentam falhas na interface HA-Ti. Yue e colaboradores (2002) demonstraram que o re-derretimento da superfície por laser melhorou significativamente a resistência à corrosão de implantes de Ti-6Al-4V.

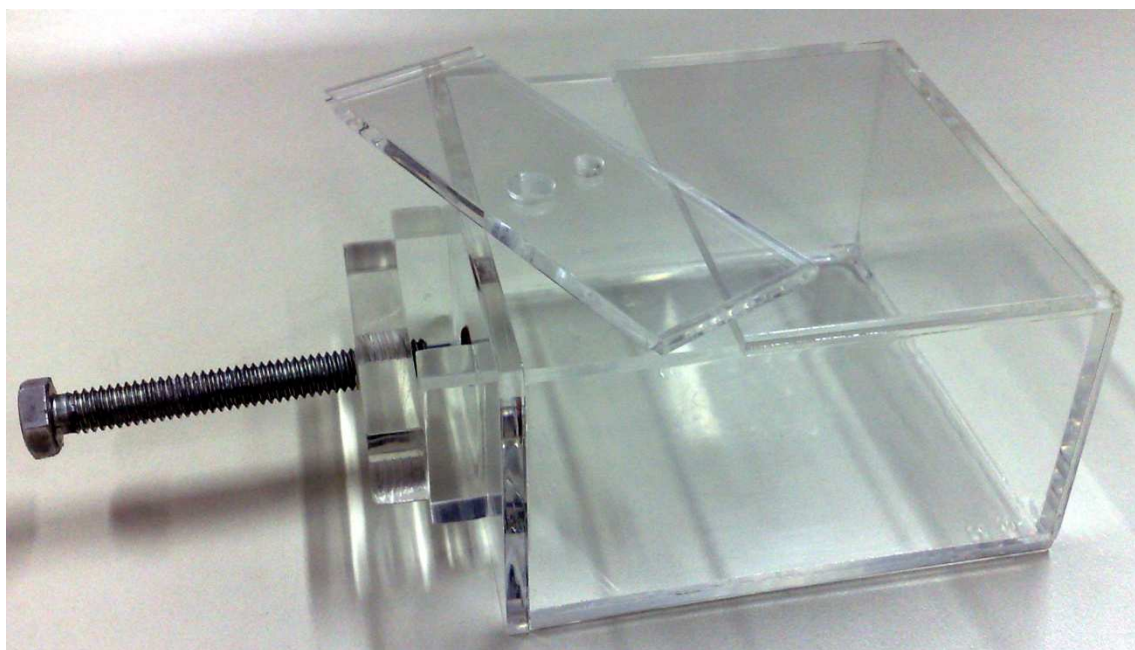
## Capítulo V

### MATERIAL E MÉTODOS

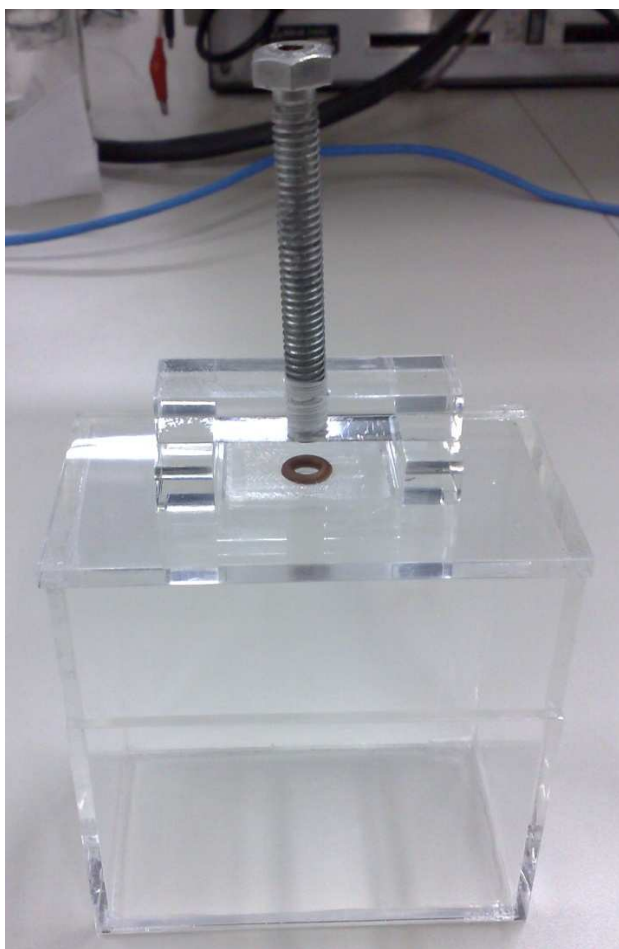
#### 5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

##### 5.1.1 Célula Eletroquímica

Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica personalizada, concebida e construída exclusivamente para esses experimentos, conforme pode ser visto na FIGURA 5. Essa célula consistia em uma caixa retangular de acrílico com dimensões aproximadas de 10 cm X 10 cm X 2 cm (C X L X A) e volume útil de aproximadamente 250 mL de solução. Incluía também uma tampa de acrílico com dois orifícios destinados aos eletrodos de referência (ER) e ao contra eletrodo (CE). Além disso, possuía uma abertura circular lateral com um *o-ring* de borracha para vedação, de dimensões 1,0 cm de diâmetro externo e 0,6 cm de diâmetro interno, com uma área de exposição aproximada de  $0,28 \text{ cm}^2$ , para a inserção do eletrodo de trabalho (ET). O eletrodo de trabalho ficava em contato com a solução dentro da célula ao ser pressionado contra o *o-ring*, utilizando-se de um parafuso de aço inox acoplado à lateral da célula eletroquímica, que servia também como o contato elétrico com o eletrodo de trabalho.



(A)



(B)

FIGURA 5 – CÉLULA ELETROQUÍMICA. (A) FOTO GERAL COM TAMPA SUPERIOR (B) DETALHES DA ABERTURA LATERAL COM O-RING

### 5.1.2 Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}_{\text{sat.}}$ , construído no nosso próprio laboratório, conforme ilustra a FIGURA 6. Esse eletrodo constituiu-se de um tubo de vidro de 4 mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade era colocado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio era colocada uma pasta de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , preenchendo-se a extremidade do tubo com papel de filtro enrolado. A conexão externa foi feita soldando-se um fio de cobre ao fio de platina, pela outra extremidade do tubo. Este foi finalmente encaixado com junta esmerilhada 14/20 em



outro tubo, de diâmetro 8 mm, com uma das extremidades acabada por uma placa de vidro porosa, o qual continha a solução de KCl saturado. O ECS tem um valor nominal de potencial de 0,242 V com relação ao eletrodo normal de hidrogênio [BARD e FAULKNER 2001], e todos os valores de potencial citados nesta pesquisa tem como referência o ECS.



FIGURA 6 – FOTO DO ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO USADO COMO ELETRODO DE REFERÊNCIA.

O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar consistiu-se de um fio de platina coberto por um tubo de vidro de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro externo, possuindo contato elétrico em uma das extremidades (FIGURA 7).



FIGURA 7 – FOTO DO ELETRODO AUXILIAR DE PLATINA.

Os eletrodos de trabalho utilizados dividem-se em dois tipos de materiais: Ti grau 2 e a liga de Ti-6Al-4V ELI (“Extra Low Interstitial”), empregados especialmente em implantes dentários e ortopédicos, respectivamente. O primeiro material era uma chapa de titânio comercialmente puro tipo grau 2, com a seguinte composição química regida pela norma ASTM F-67: C 0,02%, N 0,008%, Fe 0,08%, O 0,140%, e o balanço restante de Ti. A chapa de titânio grau 2, procedente da empresa Titanium Industries, Inc., tinha 1 mm de espessura, e foram cortadas amostras

retangulares de dimensões 2 cm X 1 cm. Uma foto das amostras originais antes de qualquer tratamento superficial pode ser vista na FIGURA 8.

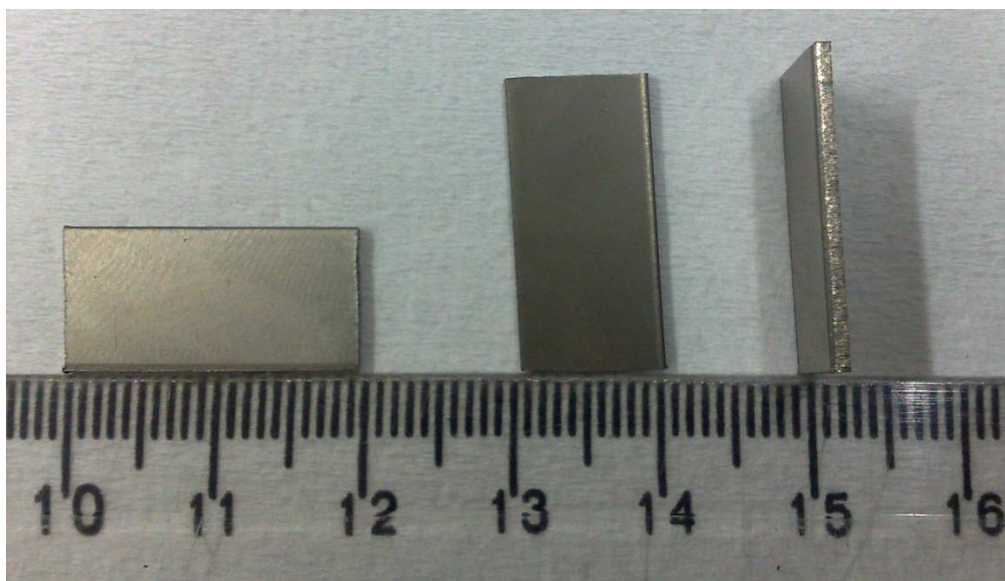


FIGURA 8 – FOTO DAS CHAPAS ORIGINAIS DE Ti GRAU 2

O segundo eletrodo de trabalho foi construído através de uma barra cilíndrica de Ti-6Al-4V ELI, com a seguinte composição química, regida pela norma ASTM F-136: C 0,010%, N 0,002%, H 0,004%, Fe 0,180%, O<sub>2</sub> 0,102%, Al 5,960%, V 4,000%, e o balanço restante de Ti. A barra de 19,05 mm de diâmetro, procedente da empresa Realum Ind. e Com. de Metais Puros e Ligas Ltda., foi cortada em discos de 4 mm de espessura. Uma foto dos discos originais recém usinados pode ser vista na FIGURA 9.

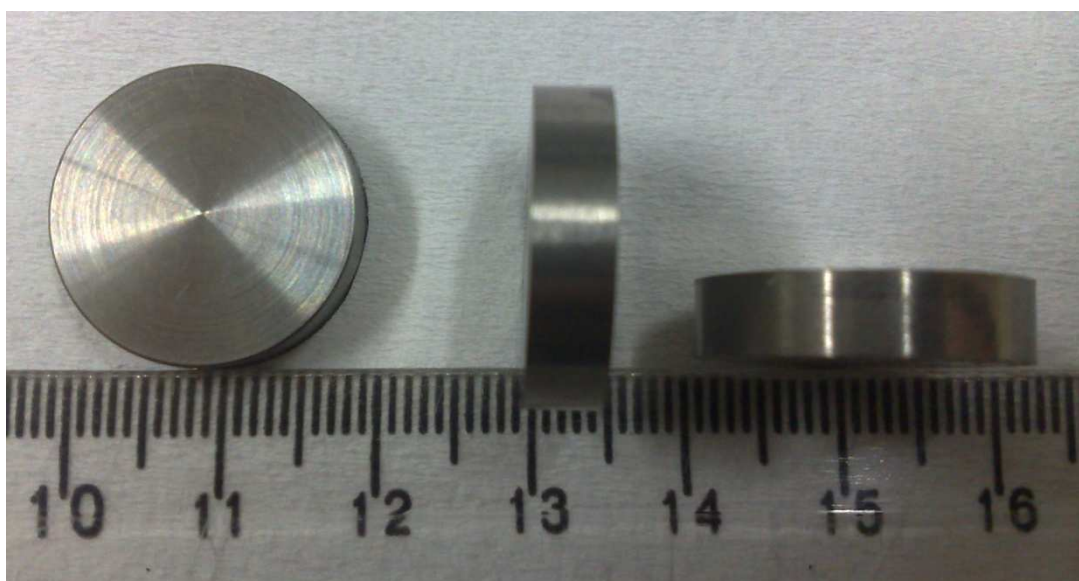


FIGURA 9 – FOTO DOS DISCOS ORIGINAIS DE Ti-6Al-4V

### 5.1.3 Eletrólito

A fim de simular um meio fisiológico para a obtenção dos óxidos anódicos de titânio, a solução PBS (phosphate buffered saline: NaCl 8,77 g L<sup>-1</sup>; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 3,58 g L<sup>-1</sup>; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1,36 g L<sup>-1</sup>; pH 6,9), foi escolhida por ser uma solução de preparo simples e barato, além de ser um meio muito utilizado em estudos eletroquímicos do titânio.

### 5.1.4 Soluções Auxiliares para Estudo da Estabilidade dos Óxidos

Para a realização dos testes de imersão, foram utilizadas duas soluções, o sangue artificial (NaCl 6,80 g L<sup>-1</sup>, KCl 0,40 g L<sup>-1</sup>, CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O 0,20 g L<sup>-1</sup>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,02 g L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,126 g L<sup>-1</sup>, MgSO<sub>4</sub> 0,10 g L<sup>-1</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 2,20 g L<sup>-1</sup>, pH 8,3) e a saliva artificial norma AFNOR S90-701 (NaCl 6,70 g L<sup>-1</sup>, KCl 1,20 g L<sup>-1</sup>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,20 g L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,26 g L<sup>-1</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 1,50 g L<sup>-1</sup>, KSCN 0,33 g L<sup>-1</sup>; pH 8,0) [ELAGLI *et al.* 1993].

Para simular um ambiente fisiológico e analisar o crescimento da hidroxiapatita (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) na superfície das amostras de titânio foi empregada a solução de SBF (Simulated Body Fluid: NaCl 8,035 g L<sup>-1</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 0,355 g L<sup>-1</sup>, KCl 0,225 g L<sup>-1</sup>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O 0,231 g L<sup>-1</sup>, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,311 g L<sup>-1</sup>, HCl 1M 39 mL, CaCl<sub>2</sub> 0,292 g L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,072 g L<sup>-1</sup>, TRIS C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> até o pH equilibrar em 7,4) [KOKUBO E TAKADAMA 2006].

### 5.1.5 Equipamentos

Para a realização dos experimentos e aquisição dos dados eletroquímicos utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo Voltalab PGZ 301 da marca Radiometer Analytical, controlado pelo software computacional VoltaMaster 4.



FIGURA 10 – VISÃO GERAL DO SISTEMA EXPERIMENTAL

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram feitas utilizando-se o equipamento modelo ESCA3000 da VG Microtech, com anodo de raios-X de Al, analisador semi-hemisférico de 250 mm, com detecção por 9 channeltrons, vácuo de base  $3 \times 10^{-10}$  mbar e resolução de 0,8 eV. Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregado um microscópio marca Philips, modelo XL 30 com energia igual a 20,0 kV.

## 5.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

### 5.2.1 Voltametrias Cíclica e Linear

Os métodos de varredura de potencial são provavelmente os mais utilizados para se estudar processos no eletrodo. Eles consistem na aplicação de um potencial continuamente e linearmente variável ao eletrodo de trabalho, cujas espécies

eletroativas então sofrem processos de oxidação ou redução. Dentre suas principais aplicações estão a obtenção de informações sobre mecanismos de reações eletroquímicas, tais como a reversibilidade de processos redox e dados semiquantitativos de parâmetros cinéticos e transporte de massa [BRETT e BRETT 1996].

A varredura de potenciais pode ocorrer de duas maneiras: varredura linear de potenciais (Linear Sweep Voltammetry – LSV) e voltametria cíclica (Cyclic Voltammetry – CV). Em seu princípio, a varredura de potenciais permite observar o comportamento da corrente em função dos parâmetros variáveis de potencial e tempo.

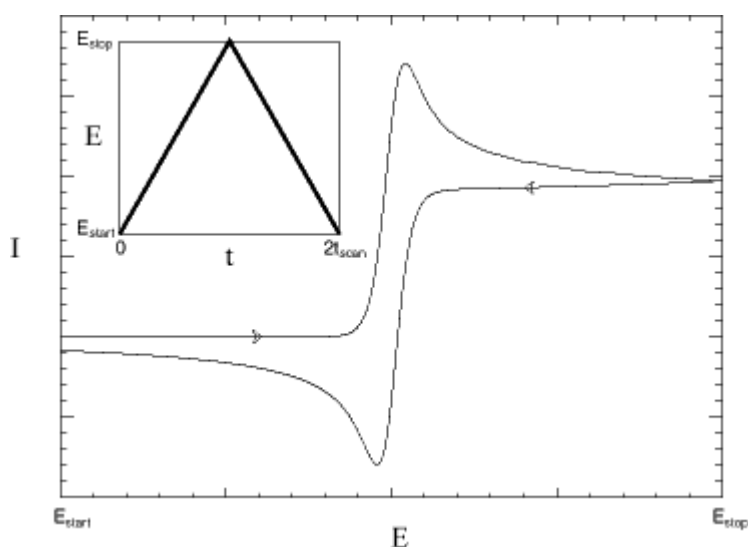


FIGURA 11 – EXEMPLO DE UMA VOLTAMETRIA CÍCLICA, INCLUINDO PERTURBAÇÃO E RESPOSTA. FONTE:

ALDEN, J. **Computation Electrochemistry**. Oxford University, Disponível em <<http://compton.chem.ox.ac.uk/john/Thesis/index.html>>. Acesso em 7 de agosto de 2009.

Na voltametria cíclica é usual partir-se de um potencial inicial ( $E_i$ ), varrer-se até um potencial final ( $E_f$ ) e então inverter-se o sentido da varredura retornando-se ao potencial inicial. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de variações na superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisados pelos modelos cinéticos e termodinâmicos adequados [KISSINGER e HEINEMAN, 1983]

Já no caso da voltametria linear, emprega-se apenas a varredura de potencial no sentido anódico, visto que tem-se como objetivo nesta pesquisa o crescimento de películas de óxido na superfície do titânio. Esta varredura é feita



desde um potencial inicial até um potencial final pré-estabelecido para o sistema eletroquímico a ser estudado.

### 5.2.2 Potencial de Circuito Aberto

A medida do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , é um experimento tradicional para o estudo da estabilidade dos óxidos em superfícies de metais. Esse método consiste no monitoramento do potencial em relação ao tempo, por meio do qual é possível determinar o potencial de repouso e o tempo necessário para a sua estabilização. Esse processo espontâneo permite estudar o processo de dissolução espontânea desse óxido nos meios fisiológicos simulados mencionados anteriormente.

## 5.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Antecedendo às medidas eletroquímicas iniciais, as amostras de titânio foram polidas com lixas d'água de granulometria 220, 320, e 600 respectivamente, até se atingir uma superfície visualmente uniforme. Após o lixamento manual, as amostras foram lavadas com água deionizada em abundância, seguido de uma lavagem com acetona para remover qualquer gordura que poderia ter permanecido na superfície, seguida de mais uma lavagem com água deionizada, utilizando-se sempre uma pinça para manusear a amostra.

O crescimento do óxido anódico de titânio na superfície foi então realizado em solução de PBS utilizando o método potenciodinâmico de voltametria linear, com intervalos de varredura de potencial de  $-1,0\text{ V} \rightarrow 1,0\text{ V}$  e de  $-1,0\text{ V} \rightarrow 5,0\text{ V}$  numa velocidade de varredura de  $50\text{ mV s}^{-1}$  em temperatura ambiente. A seguir, era realizada a medição do potencial de circuito aberto da amostra em análise durante 45 minutos (tempo máximo), ou seja, até que houvesse a estabilização do potencial. Cada amostra de Ti grau 2 e Ti-6Al-4V, com óxido crescido até  $1,0\text{ V}$  e até  $5,0\text{ V}$ , era submetida ao teste de imersão em sangue artificial e saliva artificial durante 1 hora, 10 dias, 30 dias e 90 dias a fim de se estudar possíveis processos de dissolução da película de óxido em meios fisiológicos.

Finalizado o teste de imersão, a amostra era retirada da solução, lavada com água deionizada em abundância, e submetida à novas medições de potencial de circuito aberto, a fim de poder compará-los aos valores obtidos previamente. Posteriormente, a amostra era submetida a uma nova voltametria linear, com a finalidade de estudar a reconstrução do filme de óxido. Esta curva de reconstrução e a carga envolvida no processo eram então comparados aos dados obtidos durante o crescimento original do óxido, permitindo-se então verificar se houve ou não alguma dissolução da camada de óxido crescida pela voltametria linear original devido ao teste de imersão.

Algumas amostras foram imersas em SBF durante 10 e 30 dias para obtenção e análise da hidroxiapatita, onde se pôde discutir o processo de osseointegração. Os testes de imersão em SBF permitem indicar a capacidade da superfície em permitir a nucleação da hidroxiapatita, o principal componente do osso humano.

As caracterizações destas diferentes superfícies, ou seja, após crescimento de óxido, após imersão em sangue e saliva artificiais, e após imersão em SBF, foram realizadas empregando-se as técnicas de MEV e XPS.

## Capítulo VI

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme detalhado anteriormente, foram estudadas amostras de Ti grau 2 e da liga Ti-6Al-4V uma vez que esses biomateriais são usados em implantes dentários e ortopédicos, respectivamente. As análises feitas nessa pesquisa visam esclarecer, através de estudos eletroquímicos, o comportamento desses biomateriais no que diz respeito à estabilidade da camada de óxido superficial assim como a sua tendência para osseointegração.

#### 6.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Ti/TiO<sub>2</sub> E Ti-6Al-4V/TiO<sub>2</sub>

Antes de iniciar os experimentos de voltametria linear que seriam utilizados para o crescimento da camada de TiO<sub>2</sub> na superfície das amostras, é importante investigarmos o comportamento eletroquímico do sistema através do perfil voltamétrico cíclico nas condições experimentais.

Os voltamogramas cíclicos para os materiais biocompatíveis Ti grau 2 e para a liga Ti-6Al-4V estão apresentados na FIGURA 12 (A-B). A faixa de potenciais empregada foi de  $E_i = -1,0$  V e  $E_f = 1,0$  V e 5,0 V, em solução de PBS, segundo condições já otimizadas em nosso grupo [MARINO 2001].

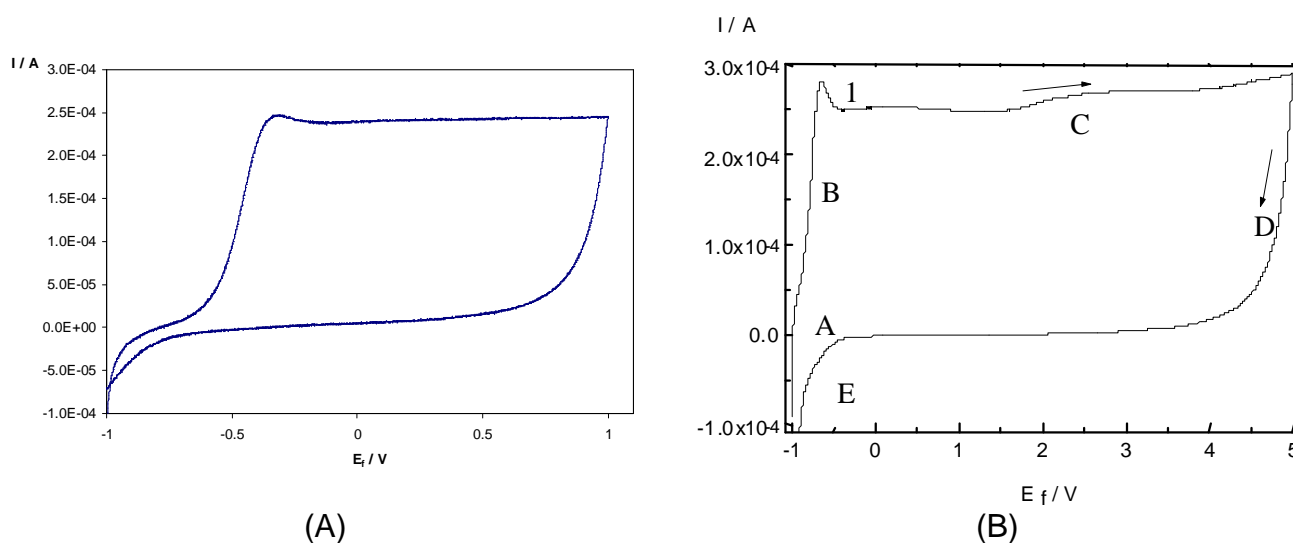
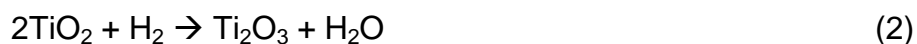


FIGURA 12 – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EFETUADAS EM SOLUÇÃO DE PBS; REFERÊNCIA: ECS. (A) Ti GRAU 2 DE -1,0 V A 1,0 V (B) Ti-6Al-4V DE -1,0 V A 5,0 V



Através da análise destes perfis e comparando-se com o comportamento eletroquímico do titânio puro, pode-se observar o comportamento típico dos metais válvula característico do titânio. Para uma melhor análise, o voltamograma da liga Ti-6Al-4V foi dividido em cinco regiões que estão assinaladas na FIGURA 12, deixando deste modo o perfil com  $E_f = 5,0$  V mais ilustrativo. A região A consiste no intervalo de potencial inicial de  $-1,0$  V até o potencial onde a corrente passa de catódica para anódica. A região B refere-se ao potencial onde se inicia a corrente anódica até o potencial de pico da corrente anódica. Nessa região ocorre a oxidação dos metais, onde a corrente aumenta exponencialmente em função do potencial aplicado devido à injeção de defeitos no óxido previamente formado em circuito aberto. Então, nessa região ocorre o crescimento do óxido anódico, preferencialmente por migração de íons, que deve ser semelhante aos óxidos formados sobre o titânio puro: basicamente  $TiO_2$  segundo a reação (1) e  $Ti_3O_5$  segundo a reação (2) [KITSUGI, *et al.*, 1996; LAUSMAA, KASEMO & MATTSSON, 1990; PAN, *et al.*, 1997; OKAZAKI, *et al.*, 1998; KOVACS & DAVIDSON, 1996; HEALY & DUCKEYNE, 1992].



O pico 1 reflete um máximo de corrente anódica, indicando que o óxido formado possui características protetoras. A corrente permanece praticamente constante com o aumento do potencial, correspondendo à região C indicada na FIGURA 12(B). Nessa região, o biomaterial encontra-se no estado passivo, onde há o aumento de espessura do filme com o aumento do potencial, segundo o modelo de alto campo [KELLY 1982]. Consequentemente, a mudança na espessura do óxido com o potencial de crescimento pode alterar a resistência à corrosão destes filmes protetores [YEROKLIN, *et al.*, 2000]. A ocorrência do pico em aproximadamente  $2,3$  V na região passiva pode ser um indicativo da formação de um óxido secundário do tipo  $TiO_2.Ti_2O_3$  [OLIVEIRA, *et al.*, 2000; MARINO, *et al.*, 2001]. A região D caracteriza-se pela inversão da varredura, tendo como potencial inicial aquele da inversão do sentido da varredura e como potencial final, o de corrente nula. Nessa região, a corrente diminui rapidamente tendendo a zero e

mantendo-se então constante, o que caracteriza mais uma vez um comportamento típico dos metais do tipo válvula, isto é, possuem forte tendência a formar óxidos espontâneos, estáveis e portanto, de difícil redução [KELLY 1982]. A região E, na qual a corrente é catódica, corresponde ao reaparecimento da reação de desprendimento de hidrogênio sobre o óxido que não foi reduzido.

Em síntese, a análise dos perfis voltamétricos da liga Ti-6Al-4V e do Ti grau 2 mostrou um comportamento típico dos metais do tipo válvula, ou seja, um comportamento típico do metal base titânio. Cabe aqui ressaltar que todos os demais voltamogramas cíclicos, perfis potenciodinâmicos, curvas de potencial de circuito aberto e perfis de reconstrução dos óxidos que por ventura não forem mostrados durante este capítulo estarão disponíveis nos Apêndices.

## **6.2 ESTABILIDADE DOS FILMES DE ÓXIDO CRESCIDOS NA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO**

O crescimento e reconstrução da película de óxido sobre as amostras de titânio foram feitos de acordo com a metodologia descrita na seção 5.3. As FIGURAS 13 (A-B) representam um exemplo do processo de crescimento do filme de óxido sobre o titânio grau 2 e a liga Ti-6Al-4V nas duas diferentes faixas de varredura de potencial estudadas (até 1,0 V e até 5,0 V). Todas as demais curvas de crescimento estão apresentadas no Apêndice I, juntamente com a respectiva curva de reconstrução do óxido, para fim de comparação, conforme será melhor detalhado na seção 6.2.2.

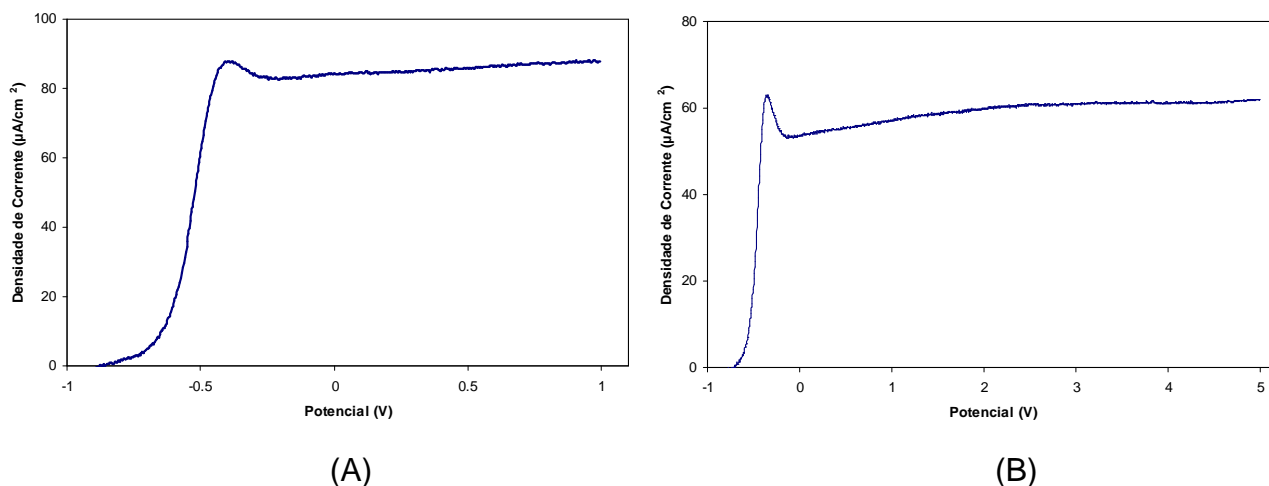


FIGURA 13 – VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS PARA O CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO EM SOLUÇÃO DE PBS; REFERÊNCIA: ECS. (A) Ti GRAU 2 DE -1,0 V A 1,0 V (A) Ti-6Al-4V DE -1,0 V A 5,0 V

Nas proximidades do pico anódico ( $\sim -0,55$  V) ocorrem as condições adequadas para a formação de um óxido  $\text{TiO}_2$  de espessura uniforme e de características protetoras, inibindo assim, a princípio, o processo de dissolução, independentemente do material. A partir de potenciais mais positivos que o do pico anódico, observa-se uma região na qual a corrente varia muito pouco com relação ao potencial, comportamento típico dos metais válvula, evidenciando que a superfície do metal se encontra recoberta por uma película de óxido com propriedades protetoras e de espessura constante para um dado potencial, seguindo o modelo de alto campo ou a campo constante.

O processo de crescimento anódico da película de óxido na superfície do titânio segue uma estequiometria fixa sobre o efeito de um campo elétrico  $\epsilon$  na ordem de  $10^6 \sim 10^7$  V  $\text{cm}^{-1}$ , com densidade de corrente  $j$  descrita pelo o modelo de alto campo descrito pela equação de Guntershultze e Betz (1934):

$$j = A \exp (\beta \epsilon) \quad (3)$$

onde  $A$  e  $\beta$  são constantes que dependem do material em questão e incorporam informações de transporte iônico [HEALY E DUCHEYNE 1992; MARINO 2001].

No caso do titânio, tanto para o comercialmente puro como para a liga Ti-6Al-4V, a taxa de anodização fica em torno de  $2,5 \text{ nm V}^{-1}$  [MARINO 2001]. Portanto, a espessura final do filme de óxido na superfície da amostra será diretamente proporcional ao potencial final aplicado na varredura linear de potenciais. Desta forma, a espessura da película de óxido é constante para um dado potencial. Além do mais, é importante ressaltar que independentemente do tempo em que esse potencial final for mantido, a espessura não sofrerá mudanças significativas, podendo ocorrer apenas perda de moléculas de água e rearranjos estruturais decorrentes do processo de envelhecimento do filme [OHTSUKA E OTSUKI 2003]. Nas condições experimentais aqui empregadas e testadas, o processo de envelhecimento, se ocorresse, não alteraria as propriedades de estabilidade, proteção e de crescimento de hidroxiapatita [ MARINO, 2001].

#### **6.2.1 Estudo do processo de dissolução espontânea dos filmes de óxido através do potencial de circuito aberto**

Após o crescimento do filme de óxido na superfície dos eletrodos, era feita a medição do potencial em circuito aberto, observando a estabilização do mesmo. Foi observado que o potencial de circuito aberto logo após o crescimento do óxido decresce rapidamente para valores menos anódicos até atingir um valor praticamente constante (vide FIGURA 14). Esse fato também comprova a estabilidade eletroquímica da película de óxido sobre o metal, pois não foi verificada nenhuma variação abrupta do potencial com relação ao tempo que poderia indicar alguma ruptura do filme de óxido. Além disso, esse dado é concordante com a faixa de potenciais mostrados no Diagrama de Pourbaix (FIGURA 1). Isso significa que os potenciais de circuito aberto dos sistemas Ti/TiO<sub>2</sub> e Ti-6Al-4V/TiO<sub>2</sub> estão na região de estabilidade termodinâmica do TiO<sub>2</sub> do diagrama referido.

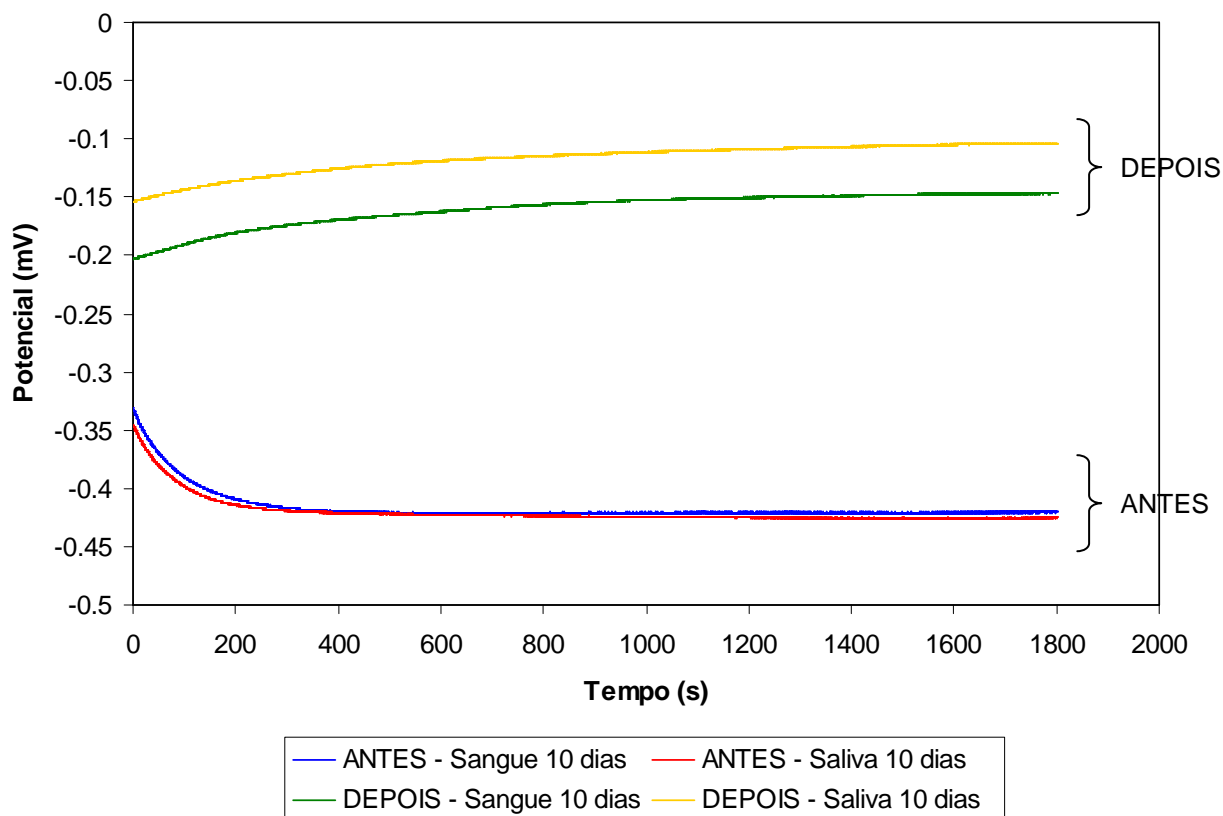


FIGURA 14 – CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO Ti-6Al-4V COM ÓXIDO CRESCIDO A 5,0 V, ANTES E DEPOIS DE SUBMETIDOS A 10 DIAS EM TESTES DE IMERSÃO EM SANGUE E SALIVA ARTIFICIAIS; REFERÊNCIA: ECS.

Nos experimentos feitos antes das imersões, o crescimento do óxido é feito partindo-se de uma superfície polida, com o óxido sendo formado em potenciais iguais a 1,0 V e 5,0 V. O potencial de circuito aberto então apresenta uma queda durante os instantes iniciais. Já no caso das medidas feitas depois das imersões, o potencial aumenta sutilmente, numa tentativa de suprir a diferença de potencial causada por uma eventual dissolução de parte da camada original de óxido.

Através de análises dos gráficos de todas as amostras feitas, foi possível obter um valor médio de potencial de circuito aberto inicial para cada tipo de amostra com óxido crescido em uma determinada condição, conforme mostra a TABELA 2. A princípio espera-se que o potencial de circuito aberto seja diretamente influenciado pelo potencial de crescimento do óxido, pois indicará a situação em que se encontra a superfície em termos de tendência anódica. Observamos pelos resultados que isso foi comprovado, pois os valores médios iniciais são muito

próximos para os potenciais de formação de 1,0 V e 5,0 V, independentemente do biomaterial.

TABELA 2 – POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO MÉDIO E DESVIO PADRÃO: VALORES INICIAIS ANTES DOS TESTES DE IMERSÃO

Tipo de Amostra	Voltagem de Crescimento (V)	Potencial de Circuito Aberto Médio (V)	Desvio Padrão
Ti Grau 2	1,00	-0,51	0,06
Ti Grau 2	5,00	-0,44	0,06
Ti-6Al-4V	1,00	-0,52	0,04
Ti-6Al-4V	5,00	-0,37	0,09

Finalmente, todas as amostras eram submetidas à novas medições de potencial de circuito aberto após permanecerem os respectivos intervalos de tempo nas diferentes soluções de imersão para os testes de dissolução. Ao término dos experimentos, as amostras eram retiradas das soluções de imersão, lavadas com água deionizada, e submetidas novamente à medição de potencial de circuito aberto, conforme detalhado na seção 5.3. Uma forma mais precisa e relevante de analisar os resultados de potencial de circuito aberto é da forma relativa, ou seja, comparar os resultados antes e depois dos testes de imersão. A FIGURA 15 mostra, de maneira ilustrativa, os percentuais de variação do potencial de circuito aberto antes e depois dos diferentes períodos em sangue e saliva artificiais.

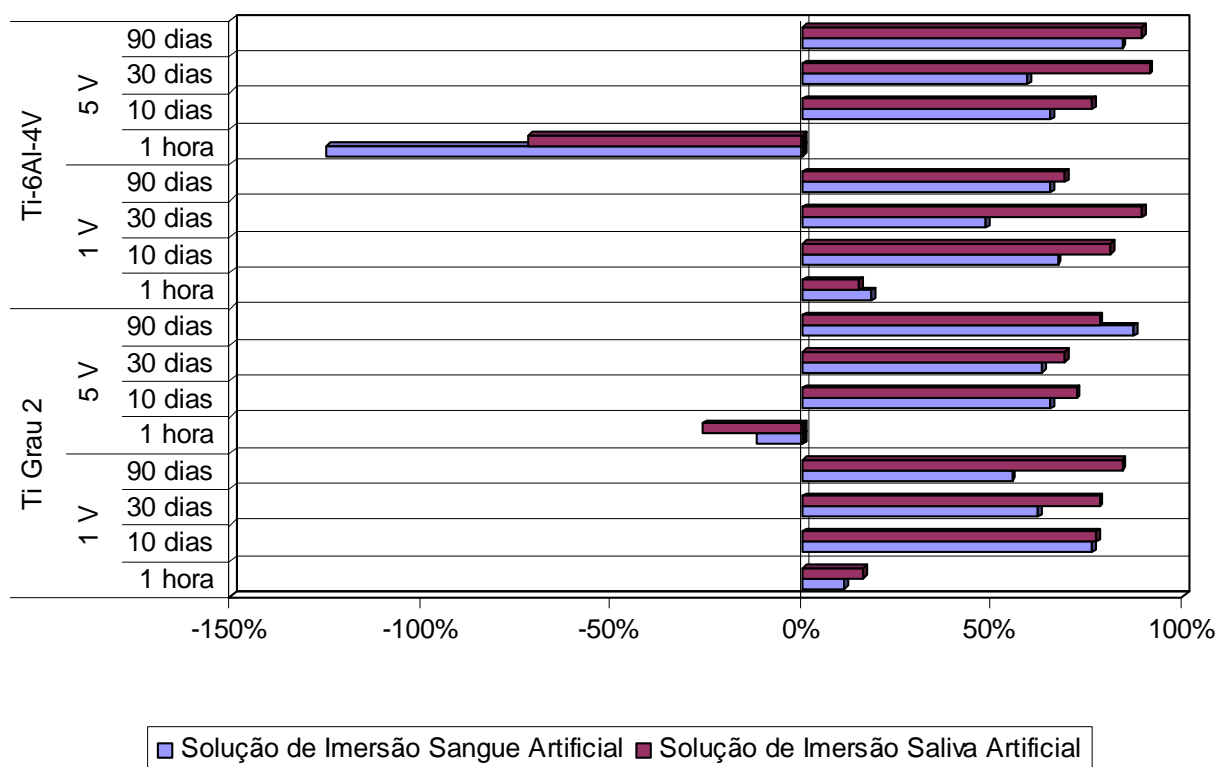


FIGURA 15 – PERCENTUAL DE VARIAÇÃO DOS VALORES DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO ANTES E DEPOIS DOS TESTES DE IMERSÃO

O potencial de circuito aberto é uma medida da condição química de equilíbrio em que se encontra a superfície da amostra. Com esse valor, é possível ter uma ideia da tendência à oxidação do titânio. No caso desta pesquisa, portanto, quanto maior for o “percentual de variação”, mais distante estaria o valor final de potencial de circuito aberto do valor inicial, após os testes de imersão, e, portanto, mais distante do ponto de equilíbrio eletroquímico em que se encontrava a película de óxido logo após ser formada. No caso particular das amostras com 1 hora de imersão, de ambos os biomateriais com óxido crescido a 5,0 V, verificou-se que o potencial de circuito aberto ficou mais negativo após a imersão, ilustrado pelo percentual de variação negativo conforme mostra a FIGURA 15. Isso significa que, nesses casos, a medida indica que o filme de óxido estaria na realidade mais estável do que antes. Em síntese, a camada de óxido crescida a 5,0 V necessitaria de mais tempo para se estabilizar completamente. Conforme estudos realizados por MARINO e pesquisadores [2001], um envelhecimento do filme de óxido poderia reduzir os defeitos superficiais da camada. Portanto, a imersão em solução

fisiológica em circuito aberto possivelmente causa a variação negativa do  $E_{ca}$  e a indicação de que a amostra encontra-se eletroquimicamente mais estável. De qualquer forma, é importante ressaltar que vários estudos indicam que não há mudança na estequiometria do filme de óxido, e sim que esse envelhecimento envolve apenas perda de moléculas de água e um rearranjo estrutural. Durante esse curto período de 1 hora na solução fisiológica, onde em teoria nenhuma dissolução deveria ocorrer, houve um tempo maior para o filme de óxido estabilizar-se e assim apresentar um potencial de circuito aberto mais negativo. Esse percentual de variação no potencial de circuito aberto indicaria então qual condição experimental de potencial de formação estaria sofrendo mais influência de um determinado tempo em uma determinada solução fisiológica. Soluções estas em que os biomateriais podem entrar em contato quando implantados.

Analisando os dados apresentados na FIGURA 15 é possível observar que em saliva artificial há em geral um percentual de variação maior nos valores de potencial de circuito aberto do que quando trata-se de sangue artificial. Isso quer dizer que, em condições iguais de crescimento e tempo de imersão, os valores de potenciais tendem a ficar menos negativos, particularmente para as amostras de Ti-6Al-4V submetidas à saliva. É visível através dos resultados que a saliva artificial exerce uma variação maior no potencial de circuito aberto do Ti-6Al-4V do que no Ti Grau 2. Por exemplo, a análise das amostras que tiveram óxido crescido a 5 V e permaneceram sob o efeito da saliva artificial por 30 dias nos mostra que o Ti-6Al-4V teve uma redução de 91% no seu potencial de circuito aberto, enquanto que o Ti Grau 2 sofreu apenas 69% de redução. O mesmo pode ser visto para o caso de crescimento a 1 V, com redução de 89% e 78% respectivamente. Esse fato é relevante pois sabe-se que o Ti Grau 2 é o material usado em implantes dentários enquanto que o Ti-6Al-4V é usado para implantes ortopédicos, não ficando exposto à saliva no ambiente fisiológico. É importante que o Ti grau 2 tenha demonstrado uma maior resistência à variação do potencial de circuito aberto no ambiente salivar.

Também é possível observar através dos resultados tabelados que o comportamento do potencial de circuito aberto com relação ao tempo de imersão é distinto para a saliva e sangue artificiais. No caso da saliva artificial, esse comportamento é diretamente proporcional, ou seja, quanto mais tempo a amostra permanece imersa em saliva, maior é a variação no seu potencial de circuito aberto. Dessa forma, o sistema encontra-se cada vez mais susceptível aos processos de



dissolução à medida que fica mais tempo em contato com a saliva artificial. Já no caso do sangue artificial, verifica-se que em geral o percentual de variação do potencial de circuito aberto atinge um máximo no período de 10 dias. Passado esse intervalo de tempo, observa-se que o potencial já não mostra uma variação tão alta em 30 e 90 dias. É provável que na imersão em sangue artificial, os processos de eletrodo já ocorreram de forma efetiva no período de 10 dias, sendo minimizados a partir desse período e indicando uma menor variação no potencial de circuito aberto.

Uma explicação plausível para o fenômeno de alteração acentuada do potencial de circuito aberto em saliva artificial é a presença de íons agressivos como o cloreto. O cloreto, junto com o tiocianato que também está presente na saliva artificial, são comprovadamente agressivos ao titânio [STRIETZEL *et al.* 1998]. Um estudo [BURSTEIN e SOUTO 1995] mostra inclusive o surgimento de pites localizado na superfície do titânio na presença de solução aquosa com alto conteúdo de cloro. No caso desta pesquisa, a superfície do titânio está recoberta com uma película protetora de óxido, portanto apesar desses pites não se formarem, os íons cloreto e tiocianato podem ser os responsáveis pela leve dissolução da camada de óxido. Isso porque nessas condições, a superfície que está sofrendo uma alteração maior no seu potencial de circuito aberto tende à repassivação natural, como é da natureza do titânio, mesmo em soluções fisiológicas agressivas. [POPA *et al.* 2007].

Em resumo, a medida de potencial de circuito aberto pode fornecer um parâmetro importante para se analisar a “nobreza” em que se encontra o equilíbrio metal/óxido e, portanto sua relativa estabilidade. Isso é importante ao se traçar uma analogia com implantes de titânio em seus diferentes ambientes fisiológicos. A indicação de que o potencial de circuito aberto diminui sua variação após 10 dias em sangue artificial pode ter uma relação com a qualidade de osseointegração que se pode obter com esse tratamento superficial de óxido. Estima-se que uma osseointegração completa, com formação de calo ósseo e uma camada de osso lamelar na margem do implante, leve de 30 a 60 dias para ocorrer [RYHÄNEN *et al.* 1999] e desta forma, se os processos de eletrodo já se efetivaram em 10 dias, isso permite que o óxido protetor apresente maior estabilidade durante os 20 dias restantes, a fim de se obter uma osseointegração efetiva em implantes ortopédicos. Já no caso da saliva, observa-se que a variação de potencial de circuito aberto segue aumentando com o tempo, indicando que talvez não se obtenha uma

osseointegração tão efetiva nesse período no caso de implantes dentários, necessitando um maior tempo de recuperação cirúrgica.

### 6.2.2 Reconstrução dos filmes de óxido de titânio após testes de imersão

Após a estabilização do potencial de circuito aberto, a amostra era submetida a uma nova varredura linear de potenciais nas mesmas condições originais, a fim de se analisar uma possível perda de espessura dos filmes óxidos através do processo de dissolução ou até mesmo da ruptura desses filmes. O software controlador do equipamento de medição fornece o valor da carga envolvida num determinado sistema eletroquímico, ou seja, permite calcular a área sob a curva voltamétrica de crescimento do óxido. Dessa forma, é possível comparar, para uma mesma amostra, as cargas envolvidas no crescimento e na reconstrução do filme de óxido, antes e após o teste de imersão. Uma comparação percentual relativa por amostra permite analisar possíveis processos dissolutivos que possam ter ocorrido durante o teste de imersão, de acordo com o tempo e natureza da solução à qual ficou exposta.

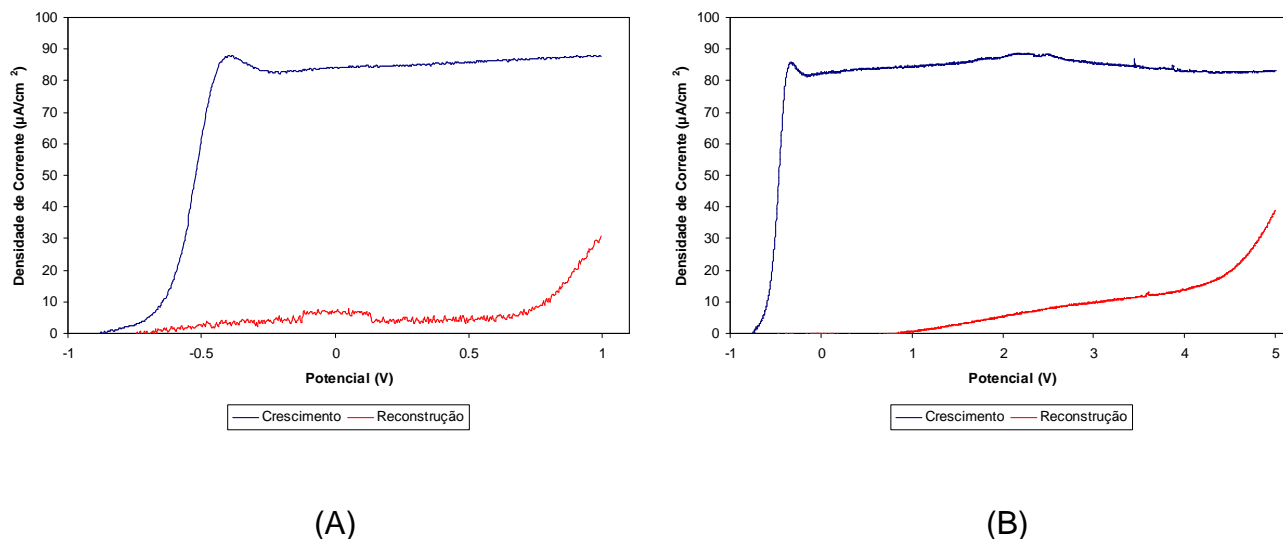


FIGURA 16 – PERFIL VOLTAMÉTRICO DO CRESCIMENTO DO FILME DE ÓXIDO EM AMOSTRAS DE Ti GRAU 2 E A RECONSTRUÇÃO APÓS TESTE DE IMERSÃO; REFERÊNCIA: ECS; VELOCIDADE DE VARREDURA DE  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . (A) 10 DIAS EM SALIVA ARTIFICIAL (B) 30 DIAS EM SANGUE ARTIFICIAL

A FIGURA 16 mostra os voltamogramas de crescimento originais em conjunto com a curva obtida para a reconstrução após um teste de imersão

específico. A magnitude das cargas envolvidas no processo de reconstrução das películas de óxido é da ordem de  $10 \mu\text{C cm}^{-2}$  a  $10 \text{mC cm}^{-2}$ , ou seja, deve estar ocorrendo uma baixa dissolução da camada de óxido. Os valores médios das taxas de reconstrução são apresentados na TABELA 3, sendo que essa taxa de reconstrução é a relação entre a área sob a curva de reconstrução dividida pela área sob a curva de crescimento original.

TABELA 3 – TAXA DE RECONSTRUÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO

Tipo de Amostra	Potencial de Crescimento	Tempo de Imersão	Solução de Imersão	
			Sangue Artificial	Saliva Artificial
Ti Grau 2	1 V	1 hora	4,7%	2,2%
		10 dias	3,3%	8,0%
		30 dias	9,4%	2,9%
		90 dias	0,6%	0,1%
	5 V	1 hora	3,4%	2,9%
		10 dias	9,5%	8,2%
		30 dias	17,3%	16,7%
		90 dias	6,0%	4,0%
Ti-6Al-4V	1 V	1 hora	2,0%	4,8%
		10 dias	5,9%	4,0%
		30 dias	2,2%	1,9%
		90 dias	0,9%	1,1%
	5 V	1 hora	2,0%	4,2%
		10 dias	13,1%	12,3%
		30 dias	18,1%	22,3%
		90 dias	13,8%	13,1%

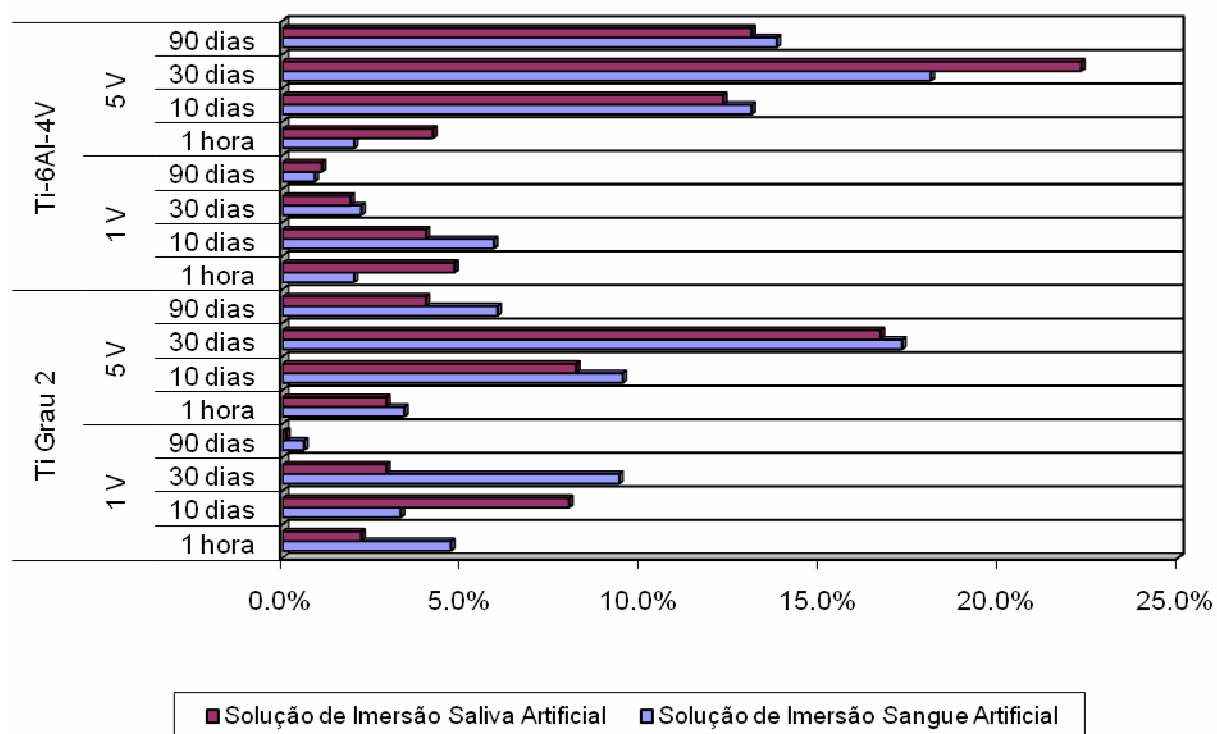


FIGURA 17 – TAXA DE RECONSTRUÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO [TABELA 1]

Quando os valores das taxas de reconstrução são analisados, observa-se que há um aumento na taxa de reconstrução com o tempo, atingindo-se um percentual de reconstrução máximo em 30 dias. Posteriormente, essa taxa de reconstrução sofre redução considerável quando analisados os experimentos no período de 90 dias de imersão, independentemente do meio fisiológico em questão. Este resultado indica que além de ocorrer o processo de dissolução, este não é constante, mas sim depende do tempo de imersão. Cabe lembrar que a dissolução é baixa, mas ocorre, sendo um fator relevante quando se trata de implantes dentários e ortopédicos. O processo de dissolução que ocorre em meios fisiológicos pode, em longo prazo, estar danificando a camada protetora de óxido  $\text{TiO}_2$  que confere melhor resistência à corrosão e promove uma melhor osseointegração aos implantes de titânio.

Como já mencionado anteriormente, a espessura dos filmes de óxidos anódicos de titânio está relacionada ao potencial aplicado, podendo então ser estimada pela taxa de anodização [LOHRENGEL 1994]. Em estudos prévios com Ti

puro [MARINO 1997] foi possível calcular a taxa de anodização para o sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em 2,5 nm V<sup>-1</sup>, que pode ser utilizada também como a taxa para o sistema Ti-6Al-4V/TiO<sub>2</sub>, pois tem-se 90% m/m de Ti nesse material. Portanto, a espessura das camadas de óxido crescido a 1,0 V e 5,0 V como nesse estudo podem ser estimadas em 2,5 nm e 12,5 nm, respectivamente. Além disso, outras pesquisas [HUANG E BLACKWOOD 2005; SOUZA *et al.* 2007] indicaram que o filme de óxido anódico consiste em uma bi-camada, sendo uma interna mais compacta em contato com o metal e outra externa mais porosa. Tratando-se de um biomaterial que atuará em conjunção com tecido ósseo, é bastante interessante se poder contar com essa porosidade para uma ancoragem mecânica, assim como permitir uma interação mais íntima do implante com o osso através de crescimento de tecido entre os poros. Porém, apesar de essa porosidade ser benéfica no ponto de vista mecânico, essa camada porosa pode apresentar problemas para a resistência à corrosão do biomaterial. Uma camada externa mais porosa revela-se menos resistente ao ataque iônico de espécies mais agressivas, como por exemplo os cloretos, podendo então sofrer uma dissolução mais acentuada.

De fato, a película de óxido crescida até 5,0 V sofreu um percentual de redução maior que a crescida até 1,0 V independentemente das condições experimentais. Por ter sido crescida a um potencial maior, o filme de óxido crescido a 5,0 V tem espessura maior, e portanto, uma camada externa porosa maior do que o filme de óxido crescido a 1,0 V. Desta forma pode-se supor que a camada porosa mais espessa nas amostras de óxidos crescidos a 5,0 V fica mais susceptível aos ataques dos íons presentes no sangue e na saliva artificiais, sofrendo então um maior percentual de redução de espessura. Não é possível conhecer a proporção de camada interna compacta e camada externa porosa, mas fica aparente que os benefícios físicos que podem ser obtidos através da presença de uma maior camada externa porosa de óxidos em um biomaterial de titânio serão contrabalanceados pelas desvantagens químicas que ela poderá trazer.

Outro ponto de interesse é a diferença de comportamento entre as amostras de Ti grau 2 e Ti-6Al-4V. Em especial nas amostras anodizadas a 5,0 V, é evidente que as amostras de liga sofrem uma maior taxa de reconstrução do que as de Ti grau 2 com aumento do tempo de exposição às soluções fisiológicas artificiais. De fato isso já era esperado, pois sabe-se que a adição dos elementos de liga causam

uma variação da resistência à corrosão desse biomaterial em comparação com o Ti grau 2 comercialmente puro [MARINO *et al.* 2006].

As taxas de reconstrução observadas para 90 dias de imersão sofreram uma diminuição considerável quando comparadas com as taxas de tempos de imersão anteriores. Inclusive, uma taxa de reconstrução mais baixa em 90 dias do que em 1 hora de imersão pode indicar que está ocorrendo um processo de selamento de poros na superfície do óxido de titânio. De acordo com KIM e RAMASWAMY [2009], a superfície de titânio polarizada anodicamente pode atrair os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  e incorporá-los à superfície. Com o selamento dos poros, o eletrodo de trabalho fica sem contato com o eletrólito, não permitindo a passagem de corrente e assim impossibilitando a visualização de uma curva voltamétrica adequada para análise. A interrupção da passagem de corrente pode estar mascarando no voltamograma uma possível dissolução da camada de óxido externa.

### **6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS SUPERFICIAIS**

#### **6.3.1 Caracterização morfológica por MEV**

Análises morfológicas da superfície das amostras de titânio foram feitas durante as diversas etapas do processo experimental através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Analisou-se a superfície do Ti grau 2 e do Ti-6Al-4V recobertas com óxido crescido a 1,0 V e 5,0 V, antes e depois dos testes de imersão em sangue e saliva artificiais por 1 hora, 10 dias, 30 dias, e 90 dias. A superfície recém-polida mostrou marcas e riscos provenientes da lixa de granulometria 600 usada na etapa final de lixamento. Nota-se também a presença de uma fina e discreta camada de óxido crescida ao ar.

Já no caso das superfícies recobertas com uma película de óxido, observou-se que os sulcos deixados pela lixa na superfície do titânio são preenchidos com óxido, independentemente do biomaterial. É particularmente visível nas amostras com óxido crescido a 5,0 V (mais espesso) que essa película distribui-se de forma uniforme por toda a superfície e não possui morfologia definida (FIGURA 18).

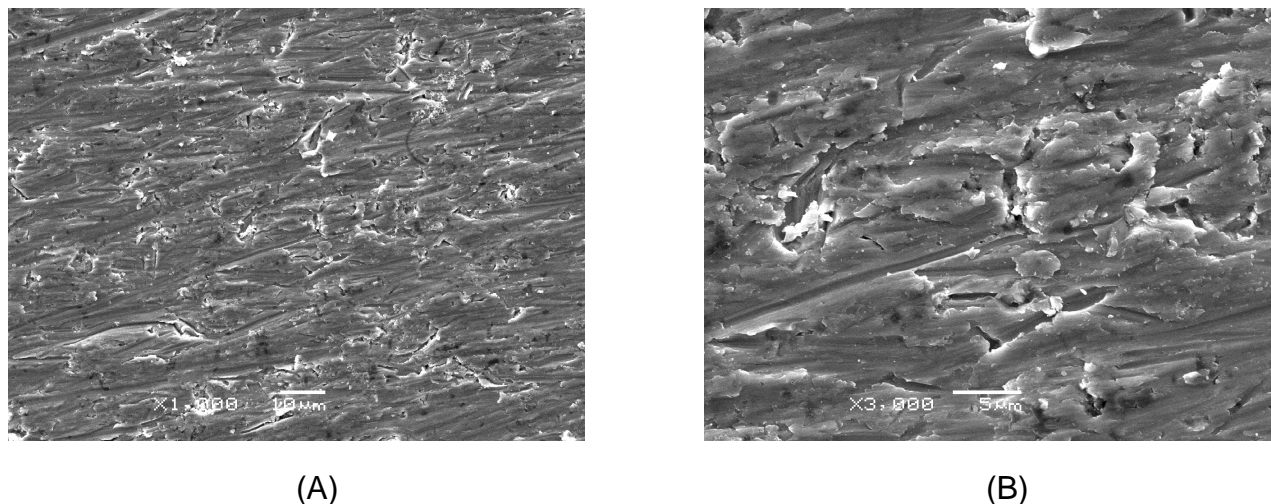


FIGURA 18 – FOTOMICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO Ti GRAU 2 RECOBERTA COM ÓXIDO CRESCIDO ATÉ 1,0 V. (A) AUMENTO 1000X (B) AUMENTO 3000X

Pelos resultados observados nas medidas de potencial de circuito aberto e dados de reconstrução dos filmes de óxido após os testes de imersão em sangue e saliva artificiais, estaria ocorrendo uma baixa dissolução das camadas de óxido superficiais. Porém, não foram observadas alterações na morfologia e na distribuição do filme de óxido após os testes de imersão, independentemente do biomaterial, tempo de imersão, ou potencial em que foi crescido o óxido. Isso deve-se ao fato do processo de dissolução ser bastante sutil, não podendo ser visualmente verificado através do MEV.

### 6.3.2 Caracterização das películas de óxido por XPS

Há técnicas bem definidas a serem empregadas para a identificação da composição química de uma superfície. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de particular valor na caracterização de óxidos superficiais finos e na análise do estado químico do átomo emissor na superfície da amostra, além de identificar a presença de espécies incorporadas.

Os óxidos crescidos sobre titânio, tanto Ti grau 2 como Ti-6Al-4V, já estão muito bem caracterizados na literatura através da técnica de XPS [SAWASE *et al.* 1996; FRAUCHIGER *et al.* 1997; MARINO *et al.* 2004; CASTILHO *et al.* 2006]. O óxido presente sobre esses biomateriais deve ser basicamente o dióxido de titânio

(TiO<sub>2</sub>). Na FIGURA 19 é mostrado um espectro na região Ti2p, onde o dubleto é determinado pelo pico em 458 eV.

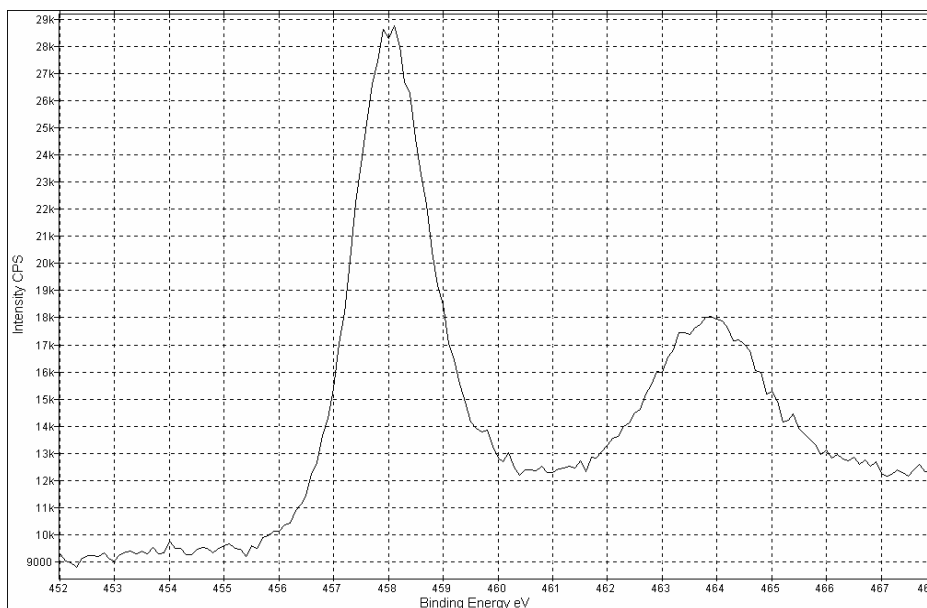


FIGURA 19 – ESPECTRO DE XPS NA REGIÃO DE Ti2p PARA ÓXIDO CRESCIDO ATÉ 5,0 V

A utilização da técnica de XPS é útil como método de caracterização, para que se possa conhecer a composição química do filme de óxido crescido na superfície das amostras e portanto verificar o estado químico das espécies. Além disso, é possível observar através do XPS se houve mudanças nessa camada superficial de óxido, principalmente após os testes de imersão em soluções fisiológicas, tais como incorporação de espécies ou algum rearranjo no estado químico devido à dissolução. Conforme já descrito em outros estudos [LEE, CHANG E YANG 2000; YEROKHIN *et al.* 2000; BASAME E WHITE 2000], pode ter ocorrido incorporação de espécies advindas dos meios fisiológicos. De qualquer forma, a presença de uma película de óxido foi confirmada também através das análises eletroquímicas e morfológicas por MEV.

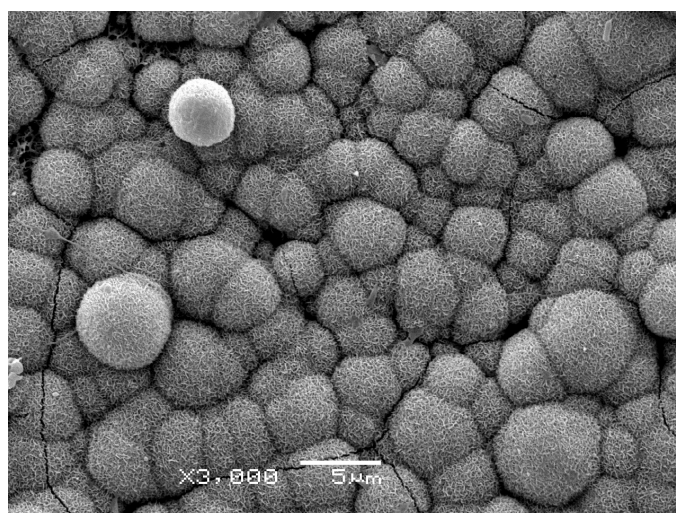


#### 6.4 AVALIAÇÃO DO CRESCIMENTO DA HIDROXIAPATITA NAS SUPERFÍCIES DE ÓXIDO DE TITÂNIO

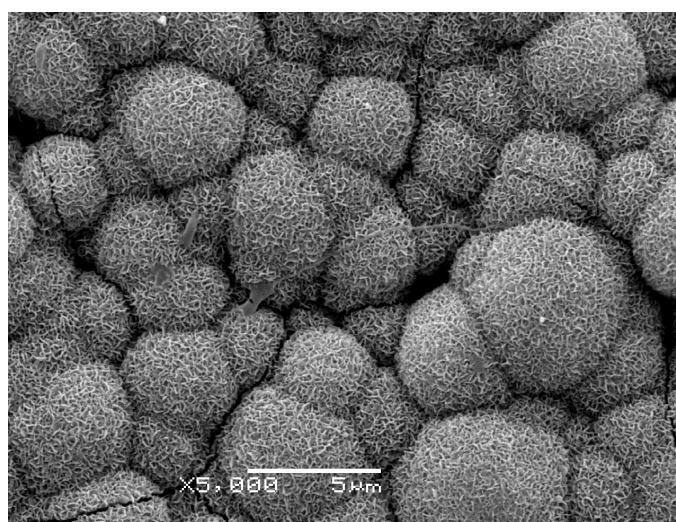
. Foi utilizado o simulated body fluid (SBF), conforme descrito por KOKUBO e TAKADAMA (2006), para estudar a capacidade osseointegrativa dos implantes de titânio com superfícies oxidadas como no caso das amostras nesse experimento. Segundo vários autores, o meio de SBF permite correlacionar quantitativamente a possível osseointegração de implantes, pois o grau de formação de apatita no SBF indicará o grau de formação óssea *in vivo*. Dessa forma, a velocidade com que se obtém formação de apatita em um determinado biomaterial poderá ser similar no SBF e no local de implante ósseo. O osso humano é constituído em 65-70% por componentes inorgânicos, dos quais 97% são a hidroxiapatita. Os outros 30-35% do osso são componentes orgânicos, dos quais 95% é o colágeno [WEINSTEIN & BUCKWALTER 2005]. Portanto, o osso humano pode ser considerado basicamente como uma interação entre o mineral hidroxiapatita e fibras de colágeno, de tal forma que a nucleação da hidroxiapatita na superfície das amostras de titânio seria uma indicação bastante positiva da capacidade osseointegrativa da superfície.

Foi observado que as superfícies de óxido de titânio crescido a 5,0 V obtidas nesta pesquisa permitiram o crescimento de glóbulos de hidroxiapatita (HA) após 10 dias de exposição em meio de SBF a 37 °C, sem necessidade de troca da solução. Estes dados indicam um bom processo de osseointegração caso fossem utilizadas em implantes ósseos. Para investigar a presença e a morfologia da HA foram feitos estudos por MEV das superfícies recobertas com óxido de titânio obtido a 5,0 V. Estas imagens são mostradas na Figura 20 (a) e (b). Cabe ressaltar que a presença da HA foi detectada tanto no Ti Grau 2 quanto na liga de Ti-6Al-4V, indicando assim a importância da presença da película de  $\text{TiO}_2$  no processo de obtenção da hidroxiapatita.

A FIGURA 20 mostra a superfície do Ti cp Grau 2 recoberta com uma camada de HA obtida após 10 dias de exposição ao SBF. Já as fotomicrografias apresentadas na FIGURA 21 indicam o início do processo de deslocamento da camada de hidroxiapatita depois de 30 dias de exposição em SBF a 37°C.



(a)



(b)

FIGURA 20 – FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO Ti RECOBERTO COM HIDROXIAPATITA. AUMENTO de 3000x (a) e 5000X. (b) após 10 dias de imersão em SBF.

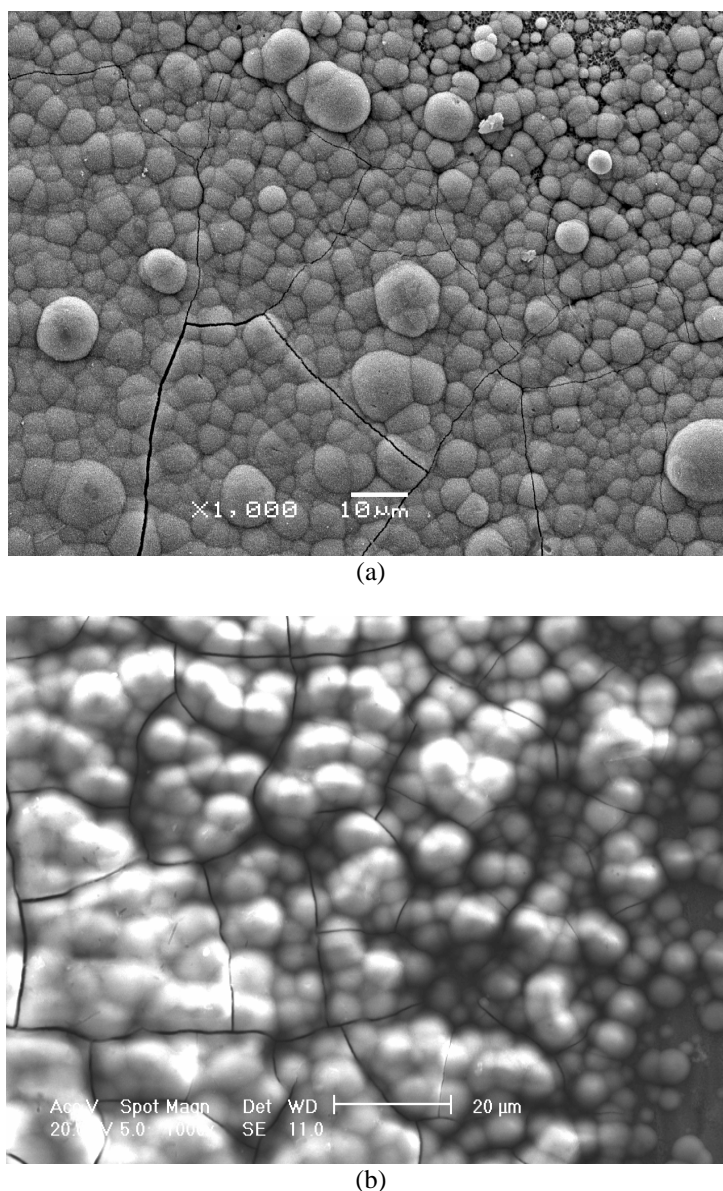


FIGURA 21 – FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO Ti RECOBERTO COM HIDROXIAPATITA. AUMENTO de 1000x (a) e 3000X. (b) após 30 dias de imersão em SBF.

As análises semi-quantitativas por XPS confirmam a presença de hidroxiapatita na conformação em que ela se encontraria no tecido ósseo no caso da deposição *in vivo*. A fórmula química da hidroxiapatita é dada por  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , porém é comumente escrito como  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  para ilustrar que uma unidade cristalina contém duas dessas entidades na forma em que ocorre naturalmente no corpo humano. Essa fórmula química mostra que a razão entre átomos de Ca e P da hidroxiapatita que compões o tecido ósseo é de 1,67. Essa razão é importante para efetuarmos uma comparação entre a apatita que se encontra naturalmente nos ossos humanos com a apatita crescida *in vitro* através da imersão em SBF. Quanto

mais próxima essa razão, mais indicativo seria o resultado de que a superfície estaria recoberta de hidroxiapatita, podendo oferecer então uma osseointegração apropriada ao ser inserida *in vivo*. As amostras investigadas mostraram uma porcentagem atômica média dos elementos conforme mostrado na TABELA 4.

TABELA 4 – PORCENTAGEM ATÔMICA MÉDIA DOS ELEMENTOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE TITÂNIO GRAU 2 e DA LIGA Ti6Al4V APÓS IMERSÃO EM SBF POR 10 DIAS OBTIDAS POR XPS.

	Ti grau 2	Ti6Al4V
Elemento	% Atômica	% Atômica
Ti 2p	14,58	16,74
O 1s	52,26	51,07
Ca 2p	3,07	2,87
P 2p	2,08	2,01

Os dados apresentados na Tabela acima demonstram uma razão Ca/P média de 1,48, ou seja, um valor próximo à razão óssea de 1,67. Também, podemos observar pelas formas globulares vistas nas fotomicrografias das amostras que o recobrimento não é cristalino. Estudos demonstram que um recobrimento com hidroxiapatita amorfa teria uma razão Ca/P em torno de 0,6 a 1,0 [HUAXIA *et al.* 1992], muito abaixo do que foi observado nestes experimentos. Nesse caso, seria bastante importante realizar uma análise por difração de raios-X nessas superfícies, pois isso poderia indicar se o recobrimento seria de fato hidroxiapatita ou poderia ser de  $\alpha$ -trifosfato de cálcio ( $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Pela razão apresentada, é muito possível que o XPS tenha medido traços desse material na superfície, resultando, portanto nessa razão observada. De qualquer forma, ambos os materiais comprovam a eficácia da superfície anodizada de Ti em permitir a nucleação de componentes ósseos e dessa forma favorecer a osseointegração. Apesar de não ser exatamente o valor encontrado *in vivo*, essa razão demonstra que a superfície de óxido de titânio obtida por oxidação anódica é favorável à nucleação de material tecidual ósseo, sendo consideravelmente apropriadas para uma boa osseointegração.

## Capítulo VII

### CONCLUSÕES

O objetivo primário da obtenção de superfícies de implantes de titânio recobertas com filmes de óxidos anódicos, por forma simples, rápida e barata, foi alcançado com sucesso. Desta maneira, em condições potenciodinâmicas, pode-se concluir por meio dos perfis voltamétricos que os óxidos protegem os biomateriais em solução fisiológica até 5,0 V à temperatura ambiente. Os perfis voltamétricos obtidos, tanto para a liga quanto para o Ti grau 2, são característicos do metal puro titânio.

Os resultados de potencial de circuito aberto e dados de reconstrução do filme de óxido na superfície dos biomateriais Ti Grau 2 e Ti-6Al-4V mostram que esses materiais apresentam uma baixa dissolução de sua camada de óxido ao serem submetidas à testes de imersão em sangue e saliva artificiais. Estes dados indicam que essa camada de óxido cumpre sua função protetora, inibindo os processos corrosivos. Com relação ao meio submetido, a saliva artificial exerce uma variação maior no potencial de circuito aberto da liga Ti-6Al-4V do que no Ti Grau 2. É relevante que o biomaterial Ti grau 2 tenha demonstrado uma maior resistência à variação do potencial de circuito aberto no ambiente salivar, pois é este é empregado em implantes dentários.

A caracterização do óxido protetor foi realizada através da técnica de XPS, que permitiu a identificação do óxido estável  $\text{TiO}_2$ . Pela técnica de MEV, foi possível observar uma camada de óxido uniforme, sem morfologia definida, independentemente do material.

Esses testes também foram úteis na visualização do crescimento de fosfato de cálcio sobre as camadas de óxido. Isso pode demonstrar a capacidade dessas superfícies de obterem uma osseointegração aceitável caso fossem aplicadas em implantes médicos. A estabilidade e proteção que as camadas de óxido de titânio oferecem à superfície do metal, aliada à capacidade de osseointegração do material, fazem da oxidação anódica uma modificação de superfície apropriada na fabricação de implantes médicos ósseos com facilidade e aplicabilidade.

## Capítulo VIII

### TRABALHOS FUTUROS

As etapas para a continuidade deste trabalho envolvem um planejamento já existente da confirmação dos resultados obtidos *in vitro* através de resultados *in vivo*, em modelos animais. Através do presente estudo foi comprovado que as películas finas de óxido de titânio conferem estabilidade e proteção à superfície do material, além de permitirem a deposição de hidroxiapatita. No modelo *in vitro*, a indicação é de que esse tratamento superficial realmente melhore a osseointegração. Como sugestão para a próxima etapa, fica o desejo de testar esse tratamento superficial para confirmação destes resultados *in vitro* através de testes *in vivo* em camundongos. Isso para verificar sua real biocompatibilidade e osseointegração.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDEN, J. **Computation Electrochemistry**. Oxford University, Disponível em <<http://compton.chem.ox.ac.uk/john/Thesis/index.html>>. Acesso em 7 de agosto de 2009.

ANSELME, K. , LINEZ, P., BIGERELLE, M., LE MAGUER, D., LE MAGUER, A., HARDOUIN, P., HILDEBRAND, H.F., IOST, A., LEROY, J.M. "The relative influence of the topography and chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behavior". *Biomaterials* **21**, 1567-1577, 2000.

AOKI H. *Medical Applications of Hydroxyapatite*. Ishikawa Euro América Inc., Tokyo – St. Louis, 1994.

APARICIO, C., *et al.* "Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications". *Biomaterials* **24**, 263-273, 2003.

ARIAS, J.L., *et. al.* "Micro- and nano-testing of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition". *Biomaterials* **24**, 3403, 2003.

ASM Handbook - *Metallography and microstructures*, Titanium and titanium alloys, vol 9, ASM International, 5<sup>a</sup> ed. NY, 1990.

ASTRAND P., *et. al.* "Astra Tech and Branemark System implants: a prospective 5-year comparative study. Results after one year". *Clin Implant Dent Relat Res* **1**, 17–26, 1999.

BASAME, S.B. & WHITE, H.S. "Pitting Corrosion of Titanium The Relationship Between Pitting Potential and Competitive Anion Adsorption at the Oxide Film/Electrolyte Interface" *J. Electrochem. Soc.* **147(4)**, 1376-1381, 2000.

BLACKWOOD, D.J. & CHOOI, K.M. "Stability of protective oxide films formed on a porous titanium" *Corrosion Science* **44** (3), 395-405, 2002.

BRETT, C.M.A. & BRETT, A.M.O. *Electrochemistry – Principles, methods and Applications*. Oxford University Press. 1996

BURSTEIN, G. T. & SOUTO, R.M. "Observations of localised instability of passive titanium in chloride solution" *Electrochimica Acta* **40 (12)**, 1881-1888, 1995.

CASTILHO, G.A.A., MARTINS, M.D., MACEDO, W.A.A. "Surface characterization of titanium Based dental implants" *Braz. J. Phys.* **36(3b)** 2006

CHO, S.A. & PARK, K.T. "The removal torque of titanium screw inserted in rabbit tibia treated by dual acid etching". *Biomaterials* **24**, 3611–3617, 2003.

CITEAU, A., *et al.* "In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting". *Biomaterials* **26** 157–165, 2005.

COCHRAN D.L., *et al.* "The use of reduced healing times on ITI implants with a sandblasted and acid-etched (SLA) surface: early results from clinical trials on ITI SLA implants". *Clin Oral Implants Res* **13**, 144–153, 2002.

CONFORTO, E., *et al.* "Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses". *Materials Science and Eng. C* **24**, 611-618, 2004.

COTTON, F.A. & WILKISON, G. *Química Inorgânica*. Ed. Livros Técnicos e Científicos, cap 24, 397, 1978.

CRAPPER, D.R., MCLACHLAN, D.R., FARNELL, B., GALIN, H., KARLIK, S., EICHHORN, G., DE BONI, U. Aluminum in human brain disease. In: Sarkar B, editor. *Biological Aspects of Metals and Metals-Related Diseases*. New York: Raven Press, 1993:209-218.



DAS, K., *et al.*. "Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti". *Acta Biomaterialia* **3**, 573–585, 2007.

DAVIES, J.E, LOWENBERG,B. & SHIGA, A. "The bone-titanium interface in vitro". *J. Biomed. Mat. Res.*, **24**, 1289, 1990.

DAVIES, J.E. "Mechanisms of endosseous integration". *Int J Prosthodont* **11**, 391–401, 1998.

ELAGLI, K.; TRAISNEL, M. & HILDEBRAND, H. F. "Electrochemical behaviour of titanium and dental alloys in artificial saliva". *Electrochimica Acta*, **38 (13)**, 1769, 1993.

FRAUCHIGER, L., TABORELLI, M., DESCOUTS, P. "Structural characterization of Ti90Al6V4 alloy and sulphur segregation". *App. Surface Science* **115**, 232-242, 1997.

GEETHA, P.M., SINGH, A.K., MURALEEDHARAN, K. , GOGIA, A.K., ASOKAMANI, R. "Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy". *Journal of Alloys and Compounds* **329**, 264–271, 2001.

GOTFREDSEN, K., AND KARLSSON, U. "A prospective 5-year study of fixed partial prostheses supported by implants with machined and TiO<sub>2</sub>-blasted surface". *J Prosthodont* **10**, 2–7, 2001.

GREENWOOD, N.N. & EARNSTAN, A. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press Ltda, 1984.

HANAWA T. Titanium and Its Oxide Film A Substrate for Formation of Apatite. *The Bone-Biomaterial Interface*, Chapter 4, J.E.Davies (Ed.). University of Toronto Press, Toronto-Buffalo-London. 49-61, 1991.

HEALY, K. E. & DUCKEYNE, P. "The mechanisms of passive dissolution of titanium in a model physiological environment". *J. Biomed. Mat. Res.*, **26**, 319, 1992.

HEALY, K. E. AND DUCKEYNE, P. "Oxidation kinetics of titanium thin films in model physiologic environments". *J. Colloid and Interface Science*, **150**, 404, 1992.

HUANG, Y.Z., & BLACKWOOD, D.J. "Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9% NaCl at different sweep rates" *Electrochimica Acta* **51 (6)**, 1099-1107, 2005.

HUAXIA, J., PONTON, C.B., MARQUIS P.M. Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium." *J. of Mat Science: Mat in Medicine* **3**, 283-287, 1992.

IVANOFF, C.J., *et al.* "Histologic evaluation of the bone integration of TiO<sub>2</sub> blasted and turned titanium microimplants in humans". *Clin Oral Implants Res* **12**, 128–134, 2001.

JACOBS, J.J., GILBERT J.L., URBAN, R.M. "Corrosion of Metal Orthopaedic Implants." *J Bone Joint Surg Am* **80**, 268-82, 1998.

KELLY, E.J. "Electrochemical behaviour of titanium" -in Bockris, J.O.M, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, vol 14, cap 5, NY,1982.

KIM, H.M., MIYAJI, F., KOKUBO, T., NAKAMURA, T. "Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment". *J. Biomed. Mater. Res.* **32**, 409, 1996.

KIM, K. & RAMASWAMY, N. "Electrochemical surface modification of titanium in dentistry". *Dental Materials Journal*, **28 (1)**, 20-36, 2009.

KISSINGER, P.T. & HEINEMAN,W.R. "Cyclic Voltammetry". *J. Chem. Educ.* **60 (9)**, 1983.

KITSUGI,T.; NAKAYAMA, T.; OKA, M.; YAN, W. Q.; GOTO, T.; SHIBUYA, T.; KOKUBO, T. & MIYAJI, S. "Bone bonding behavior of titanium and its alloys when coated with titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) and titanium silicate (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)". *J. Biomed. Mat. Res.*, **32**, 149, 1996.

KLOKKEVOLD, P.R., *et al.*. “Early endosseous integration enhanced by dual acid etching of titanium: a torque removal study in the rabbit”. *Clin Oral Implants Res* **12**, 350 – 357, 2002.

KOKUBO, T. “Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment.” *Acta Mater.* **46 (7)**, 2519-2527, 1998.

KOKUBO, T. & TAKADAMA, H. “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?” *Biomaterials* **27 (15)**, 2907-2915, 2006.

KOVACS & DAVIDSON. “The biocompatibility of titanium”. *ASTM-medical applications of titanium and its alloy*, 164, 1996.

LAING, P.G., FERGUSON JR, A.B., HODGE, E.S. “Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants” *J. Biomed. Mater. Res.* **1**, 135–149, 1967.

LAUSMAA, J.; KASEMO, B. & MATTSSON, H. “Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials”. *Appl. Surf. Science*, **44**, 133, 1990.

LE GEROS R. Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. *Monographs in Oral Science*. Vol. 15, H M Myers, Ed., Karger, Basel. 108-129, 167-169, 1991.

LE GUEHENNEC, L., *et al.*. “Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces”. *Acta Biomaterialia* **4**, 535–543, 2008.

LE GUEHENNEC, L., SOUEIDAN, A., LAYROLLE, P., AMOURIQ, Y. “Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration”. *Dental Materials* **23**, 844–854, 2007.

LEE, J.D. *Química Inorgânica*. Ed. Edgard Blücher Ltda, S.P., cap 06, 309, 1980.

LEE, T.M., CHANG, E., YANG, C.Y. "A comparison of the surface characteristics and ion release of ti6al4v and heat-treated Ti6Al4V" *J. of Biomedical Mat. Res.* **50(4)**, 499-511, 2000.

LEE, T.M., CHANG, E., YANG, C.Y. "Surface characteristics of Ti6Al4V alloy: effect of materials, passivation and autoclaving" *J. of Mat. Science: Mat. in Medicine* **9(8)**, 439-448, 1998.

LONG, M., RACK, H.J. "Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective" *Biomaterials* **19**, 1621-1639, 1998.

LUCKEY, H. A. & KUBLI, F. "Titanium alloys in surgical implants". ASTM –Special publication, 796, 1981.

LÜTHEN, F., *et al.* "The influence of surface roughness of titanium on  $\beta$ 1- and  $\beta$ 3-integrin adhesion and the organization of fibronectin in human osteoblastic cells". *Biomaterials* **26**, 2423–2440, 2005.

MARINO, C.E.B. "Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V". *Tese de doutorado -UFSCar*, 2001.

MARINO, C.E.B. Óxidos anódicos de titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido. *Dissertação de mestrado-UFSCar*, 1997.

MARINO, C.E.B.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. "Voltammetric Stability of Anodic Films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium." *Electrochimica Acta* **51**, 6580–6583, 2006.

MARINO, C.E.B., NASCENTE, P.A.P., BIAGGIO, S.R., ROCHA-FILHO, R.C., BOCCHIA, N. "XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions" *Thin Solid Films* **468**, 109– 112, 2004.

MARINO, C.E.B.; OLIVEIRA, E.M.; ROCHA-FILHO, R.C. & BIAGGIO. "On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media". *Corr.Sci.*, **43** (8), 1465, 2001.

MASSARO, C., *et al.*. "Comparative investigation of the surface of commercial titanium dental implants. Part 1: chemical composition". *J Mater Sci Mater Med* **13**, 535–548, 2002.

MCLACHLAN, D.R.C. , FARNELL, B. , GALIN, H. , in: B. Sarkar (Ed.), *Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases*, Raven Press, New York, 1983, pp. 209–218.

METALS HANDBOOK., *Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices*, 9<sup>th</sup> ed., vol 13, ASM Handbook Committee, USA, 1987.

MUELLER, W.D., *et al.*. "Evaluation of the interface between bone and titanium surfaces being blasted by aluminium oxide or bioceramic particles". *Clin Oral Implants Res* **3**, 349–356, 2003.

NISHIGUCHI, S., NAKAMURA, T., KOBAYASHI, M., KIM, H.M., MIYAJI, F., KOKUBO, T. "The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium". *Biomaterials* **20**, 491, 1999.

NOVAES, A., *et al.*. "Histomorphometric analysis of the bone-implant contact obtained with 4 different implant surface treatments placed side by side in the dog mandible". *Int J Oral Maxillofac Implants* **17**, 377–383, 2002.

OHTSUKA, T., & OTSUKI, T. "The aging of the anodic oxide of titanium during potentiostatic condition by ellipsometry". *Corrosion Science* **45**, 1793-1801, 2003

OKAZAKI,Y; RAO, S.; ITO, Y. & TATEISHI, T. "Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V". *Biomaterials*, **19**, 1197, 1998.

OLIVEIRA, E.M.; MARINO, C.E.B.; BIAGGIO, S.R. & ROCHA-FILHO, R.C. "Reactivation of passive titanium: the enhancement of O<sub>2</sub> evolution after potentiodynamic cyclings". *Electrochem. Comm.* **2**, 254, 2000.

PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. & EKTESSABI, A.M. "Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO<sub>2</sub> films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering". *J. Biomed. Mat. Res.*, **35**, 309, 1997.

PARK J.Y., DAVIES J.E. "Red blood cell and platelet interactions with titanium implant surfaces". *Clin Oral Implants Res* **11**, 530–539, 2000.

PARK, J.B. *Biomaterials: An Introduction*. Plenum Press, New York, 1979.

PERL, D.P., BRODY, A.R. "Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons" *Science* **208(4441)**, 297–299, 1980.

PIATTELLI, A., *et al.* "Residual aluminum oxide on the surface of titanium implants has no effect on osseointegration". *Biomaterials* **24**, 4081–4089, 2003.

PIATTELLI, M., *et al.* "Bone response to machined and resorbable blast material titanium implants: an experimental study in rabbits". *J Oral Implantol* **28**, 2–8, 2002.

POHLER, O.E.M. "Unalloyed titanium for implants in bone surgery." *Injury, Int. J. Care Injured* **31**, S-D7-13, 2000.

POPA, M.V., DEMETRESCU, I., SUH, S.-H., VASILESCU, E., DROB, P., IONITA, D., VASILESCU, C. "Monitoring of titanium base alloys–biofluids interface" *Bioelectrochemistry* **71**, 126–134, 2007.

POURBAIX, M; MUYLDER, J.V. & SCHMETS, J. *Pourbaix Diagrams*. Section 8.1, NACE CEBELCOR, pp 213 -221, 1974.

RASMUSSEN, L., *et al.* "Effects of implant design and surface on bone regeneration and implant stability: an experimental study in the dog mandible". *Clin Implant Dent Relat Res* **3**, 2–8, 2001.

RASMUSSEN, L., *et al.* "A 10-year follow-up study of titanium dioxide-blasted implants". *Clin Implant Dent Relat Res* **7**, 36–42, 2005.

RONOLD, H.J., AND ELLINGSEN, J.E. "Effect of micro-roughness produced by TiO<sub>2</sub> blasting—tensile testing of bone attachment by using coin-shaped implants". *Biomaterials* **23**, 4211–4219, 2002.

RYHÄNEN, J., KALLIOINEN, M., SERLO, W., PERÄMÄKI, P., JUNILA, J., SANDVIK, P., NIEMELÄ, E., TUUKKANEN, J. "Bone healing and mineralization, implant corrosion, and trace metals after nickel-titanium shape memory metal intramedullary fixation" *J. of Biomedical Mat. Res. Part A* **47 (4)**, 472 - 480, 1999.

SAWASE, T., HAI, K., YOSHIDA, K., BABA, K., HATADA, R., ATSUTA, M. "Spectroscopic studies of three osseointegrated implants". *J. of Dentistry* **26(2)**, 119-124, 1998.

SHALABI, M.M., GORTEMACKER, A., VAN'T HOF, M.A., JANSEN, J.A., CREUGERS, N.H.J. "Implant Surface Roughness and Bone Healing: a Systematic Review." *J Dent Res* **85(6)**, 496-500, 2006.

S

LANINA, P., FRECH, W. , BERNHARDSON, A. , CEDERGREN, A., MATTSSON, P. "Influence of dietary factors on aluminum adsorption and retention in brain and bone of rat". *Acta Pharmaco. Toxicol.* **56**, 331-336, 1985.

SOUZA, M.E.P., BALLESTER, M., FREIRE, C.M.A. "EIS characterisation of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential". *Surf. & Coat. Tech.* **201**, 7775–7780, 2007.

STEINEMANN, S.G. in: *Evaluation of Biomaterials*, Wiley, New York, pp. 1–34, 1980.

STEINEMANN, S.G. Titanium alloys as metallic biomaterials, Titanium Science and Technology, Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium, Munich, September 1984, vol. 2, pp. 1327-1334.

STRIETZEL, R., HÖSCH, A., KALBFLEISCH, H., BUCH, D. "In vitro corrosion of titanium" *Biomaterials* **19 (16)**, 1495-1499, 1998.

TRISI P., *et al.* "Bone-implant contact and bone quality: evaluation of expected and actual bone contact on machined and osseotite implant surfaces". *Int J Periodontics Restorative Dent* **22**, 535–545, 2002.

TRISI P., *et al.* "Bone-implant contact on machined and dual acid-etched surfaces after 2 months of healing in the human maxilla". *J Periodontol* **74**, 945–956, 2003a.

TRISI P., *et al.* "Bone-to-implant apposition with machined and MTX microtextured implant surfaces in human sinus grafts". *Int J Periodontics Restorative Dent* **23**, 427–437, 2003b.

WEINSTEIN, S.L., BUCKWALTER, J.A. (eds.). Turek's Orthopaedics – Principles and Their Applications, 6<sup>th</sup> ed., Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, 2005..

UHLIG, H. H. Corrosion and corrosion control, Wiley, New York, 1971.

VAN DER VOET, G.B., MARANI, E., TIO, S., DE WOLFF, F.A., IN GRAUMANN, W., AND DRUKKER, J. (eds.), Aluminum neurotoxicity, Histo and Cyto-Chemistry as a Tool in Environmental Toxicology, Fisher, Stuttgart, 1991, pp. 235-242.

VAN STEENBERGHE, D., *et al.* "A prospective split-mouth comparative study of two screw-shaped self-tapping pure titanium implant systems". *Clin Oral Implants Res* **11**, 202–209, 2000.

VAN VLACK, L.H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. Ed. Edgard Blücher Ltda, S.P, cap 03, 1973.



VANZILLOTTA, P.S., *et al.*. "Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments". *Dental Materials* **22**, 275–282, 2006.

VETTER, K. *Electrochemical Kinetics-theoretical and extl. aspects*. Academic Press, NY, 1967.

VIJH, A.K. "Solid-state properties of some valve metal oxide". *Electrochimica Acta*, **14**, 921, 1969.

VON RECUM, A.F., LABERGE, M., "Educational Goals for Biomaterials Science and Engineering: Perspective View", *Journal of Applied Biomaterials*, **6**, 137-144, 1995.

WANG, K. "The use of titanium for medical applications in the USA". *Materials Science and Engineering (A213)*, 134, 1996.

WEN, H.B., *et al.*. "Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments". *Biomaterials* **18**, 1471-1478, 1997.

WEN, H.B., *et al.*. "Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment". *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **9**, 121-128, 1998b.

WEN, H.B., *et al.*. "Preparation of bioactive Ti6Al4V surfaces by a simple method". *Biomaterials* **19**, 215-221, 1998a.

WILLIAMS, D., *Concise encyclopedia of medical & dental materials*. First edition, Pergamon Press, USA, 1990.

WONG, M., *et al.*. "Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone". *J Biomed Mater Res* **29**, 1567–1575, 1995.

YANG, B., *et al.*. "Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment". *Biomaterials* **25**, 1003–1010, 2004.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A. & MATTHEWS, A. "Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti6Al4V alloy". *Surface and Coatings Technology*, **130**, 195, 2000.

YOKOYAMA K., *et al.* "Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implants". *Biomaterials* **23**, 2459–65, 2002.

YOUNG, L. *Anodic Oxide Films*. Academic Press, London, 1962.

YUE, T.M., *et. al.* "Excimer laser surface treatment of Ti–6Al–4V alloy for corrosion resistance enhancement ». *Mater. Lett.* **52 (3)**, 206, 2002.

ZHU, X., *et al.* "Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial". *Biomaterials* **22**, 2199-2206, 2001.

ZINGER, O., *et al.* "Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography". *Biomaterials* **25**, 2695–2711, 2004.

**APÊNDICE I**  
**ÍNDICE DE AMOSTRAS**

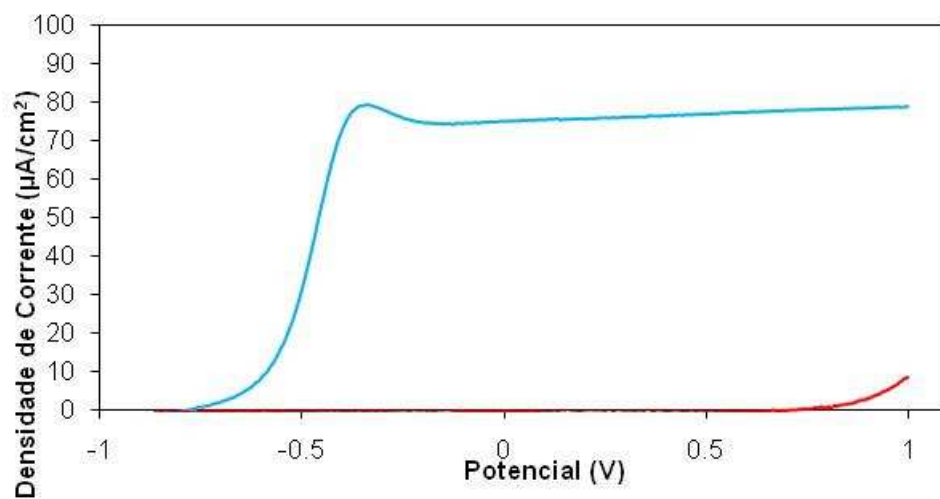
Amostra	Tipo de Titânio	Potencial de Crescimento (V)	Tempo de Imersão	Solução de Imersão
1	Grau 2	1	30 dias	Saliva
2	Grau 2	1	30 dias	Saliva
3	Grau 2	5	30 dias	Saliva
4	Grau 2	5	30 dias	Saliva
5	Grau 2	1	30 dias	Sangue
6	Grau 2	1	30 dias	Sangue
7	Grau 2	5	30 dias	Sangue
8	Grau 2	5	30 dias	Sangue
9	Grau 2	1	90 dias	Saliva
10	Grau 2	1	90 dias	Saliva
11	Grau 2	5	90 dias	Saliva
12	Grau 2	5	90 dias	Saliva
13	Grau 2	1	90 dias	Sangue
14	Grau 2	1	90 dias	Sangue
15	Grau 2	5	90 dias	Sangue
16	Grau 2	5	90 dias	Sangue
17	Grau 2	1	10 dias	Saliva
18	Grau 2	1	10 dias	Saliva
19	Grau 2	5	10 dias	Saliva
20	Grau 2	5	10 dias	Saliva
21	Grau 2	1	10 dias	Sangue
22	Grau 2	1	10 dias	Sangue
23	Grau 2	5	10 dias	Sangue
24	Grau 2	5	10 dias	Sangue
25	Ti-6Al-4V	1	30 dias	Saliva
26	Ti-6Al-4V	1	30 dias	Saliva
27	Ti-6Al-4V	5	30 dias	Saliva
28	Ti-6Al-4V	5	30 dias	Saliva
29	Ti-6Al-4V	1	30 dias	Sangue
30	Ti-6Al-4V	1	30 dias	Sangue
31	Ti-6Al-4V	5	30 dias	Sangue
32	Ti-6Al-4V	5	30 dias	Sangue
33	Ti-6Al-4V	1	90 dias	Saliva
34	Ti-6Al-4V	1	90 dias	Saliva
35	Ti-6Al-4V	5	90 dias	Saliva
36	Ti-6Al-4V	5	90 dias	Saliva
37	Ti-6Al-4V	1	90 dias	Sangue
38	Ti-6Al-4V	1	90 dias	Sangue
39	Ti-6Al-4V	5	90 dias	Sangue
40	Ti-6Al-4V	5	90 dias	Sangue
41	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Saliva
42	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Saliva
43	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Saliva
44	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Saliva
45	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Sangue
46	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Sangue
47	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Sangue

48	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Sangue
49	Ti-6Al-4V	1	1 hora	Saliva
50	Ti-6Al-4V	5	1 hora	Saliva
51	Ti-6Al-4V	1	1 hora	Sangue
52	Ti-6Al-4V	5	1 hora	Sangue
53	Grau 2	1	1 hora	Saliva
54	Grau 2	5	1 hora	Saliva
55	Grau 2	1	1 hora	Sangue
56	Grau 2	5	1 hora	Sangue
57	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Saliva
58	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Saliva
59	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Sangue
60	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Sangue
61	Grau 2	1	90 dias	Sangue
62	Grau 2	5	90 dias	Sangue
63	Grau 2	1	90 dias	Saliva
64	Grau 2	5	90 dias	Saliva
65	Ti-6Al-4V	1	90 dias	Sangue
66	Ti-6Al-4V	5	90 dias	Sangue
67	Ti-6Al-4V	1	90 dias	Saliva
68	Ti-6Al-4V	5	90 dias	Saliva
69	Grau 2	1	30 dias	Sangue
70	Grau 2	5	30 dias	Sangue
71	Grau 2	1	30 dias	Saliva
72	Grau 2	5	30 dias	Saliva
73	Ti-6Al-4V	1	30 dias	Sangue
74	Ti-6Al-4V	5	30 dias	Sangue
75	Ti-6Al-4V	1	30 dias	Saliva
76	Ti-6Al-4V	5	30 dias	Saliva
77	Grau 2	1	10 dias	Sangue
78	Grau 2	5	10 dias	Sangue
79	Grau 2	1	10 dias	Saliva
80	Grau 2	5	10 dias	Saliva
81	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Sangue
82	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Sangue
83	Ti-6Al-4V	1	10 dias	Saliva
84	Ti-6Al-4V	5	10 dias	Saliva
85	Grau 2	1	1 hora	Sangue
86	Grau 2	5	1 hora	Sangue
87	Grau 2	1	1 hora	Saliva
88	Grau 2	5	1 hora	Saliva

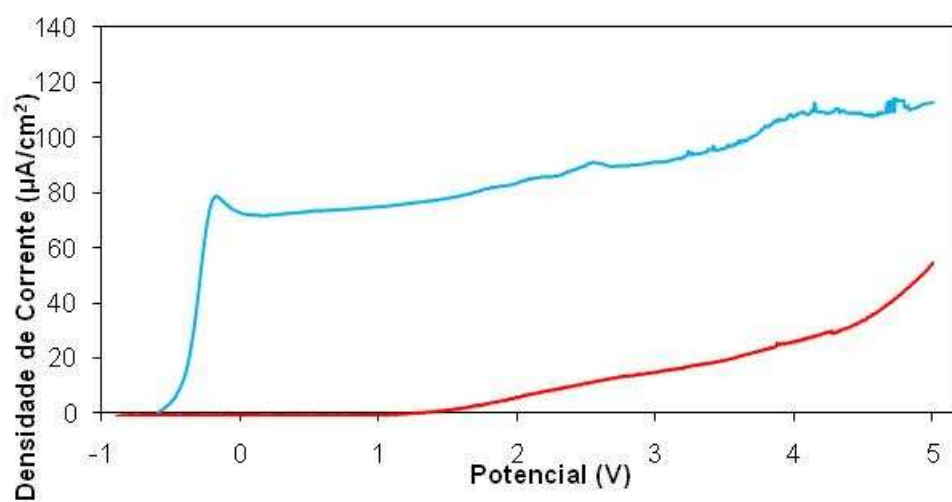
**APÊNDICE II**

CURVAS VOLTAMÉTRICAS DE CONSTRUÇÃO (AZUL) E RECONSTRUÇÃO (VERMELHO) DO FILME DE ÓXIDO ANÓDICO

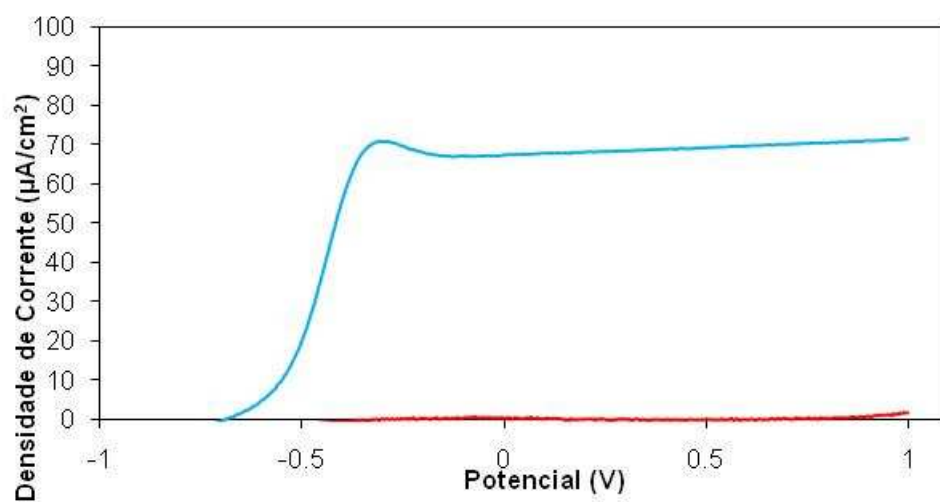
Amostra 61



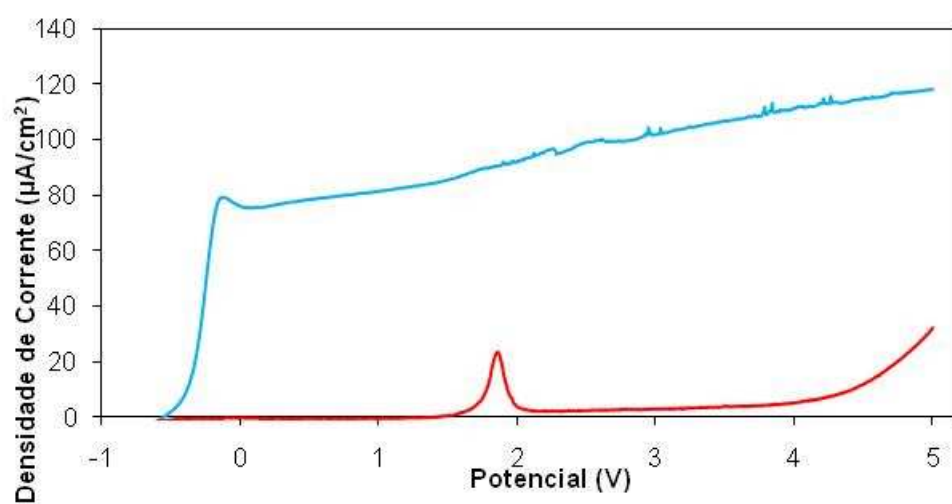
Amostra 62



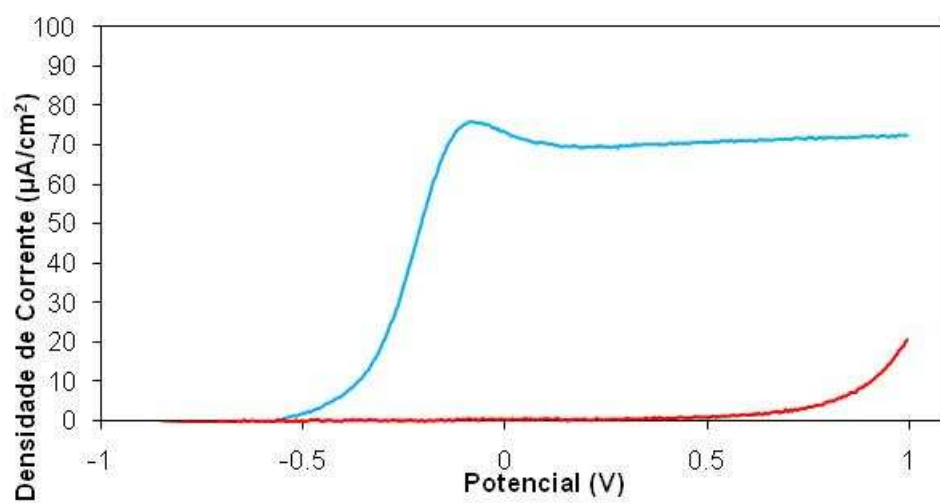
Amostra 63



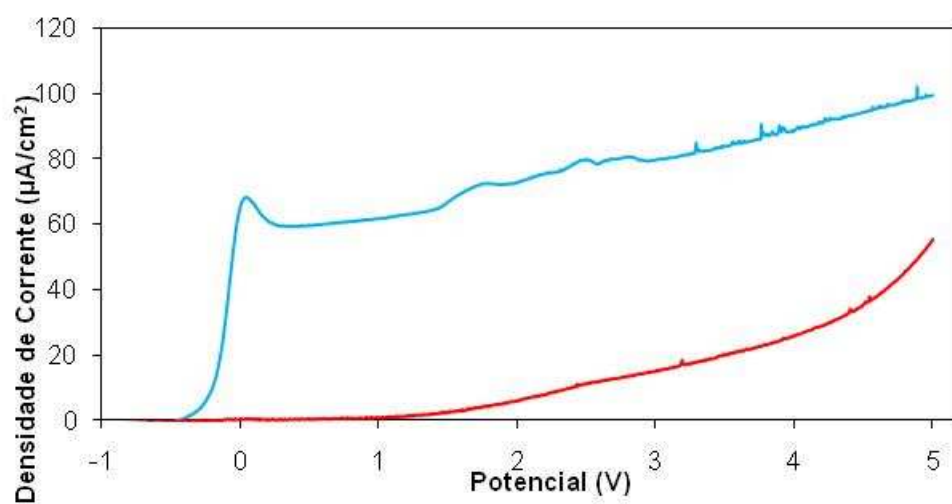
Amostra 64



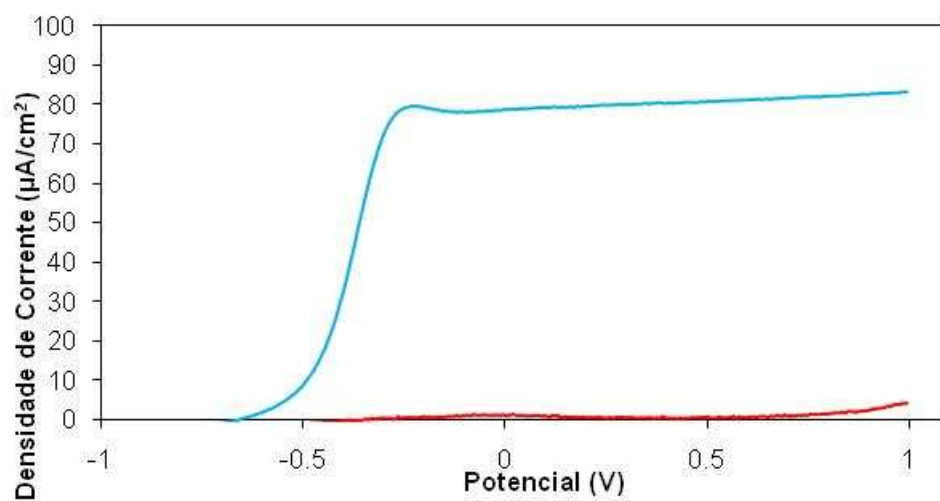
Amostra 65



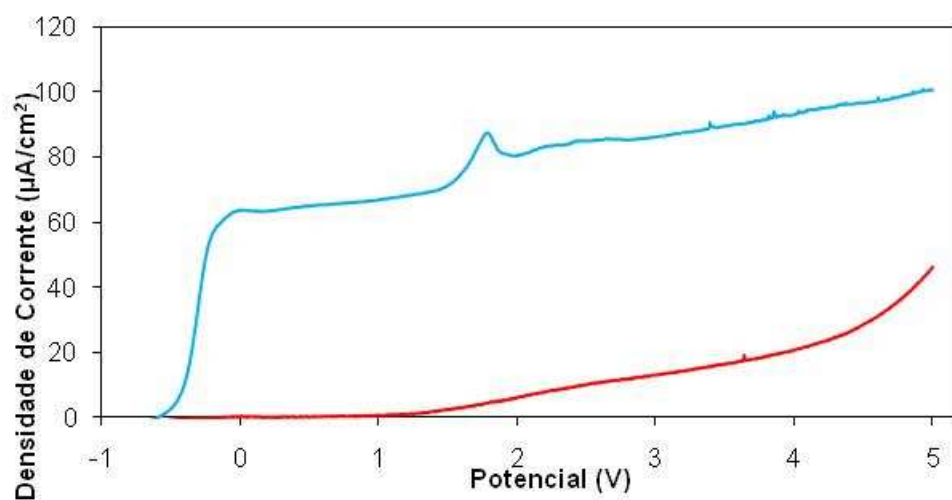
Amostra 66



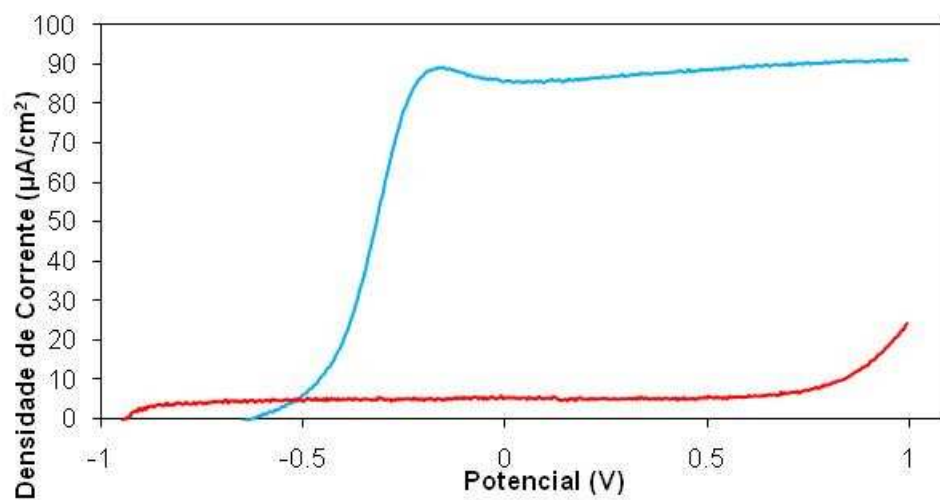
Amostra 67



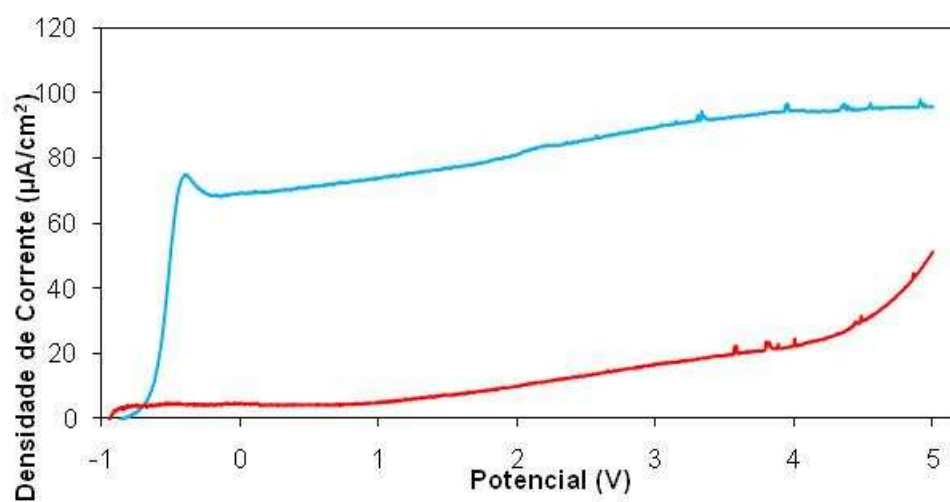
Amostra 68



Amostra 69

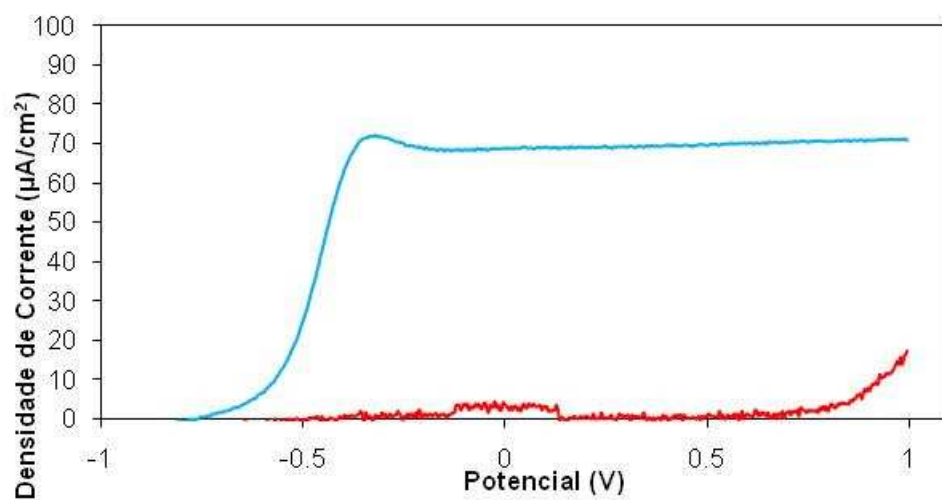


Amostra 70

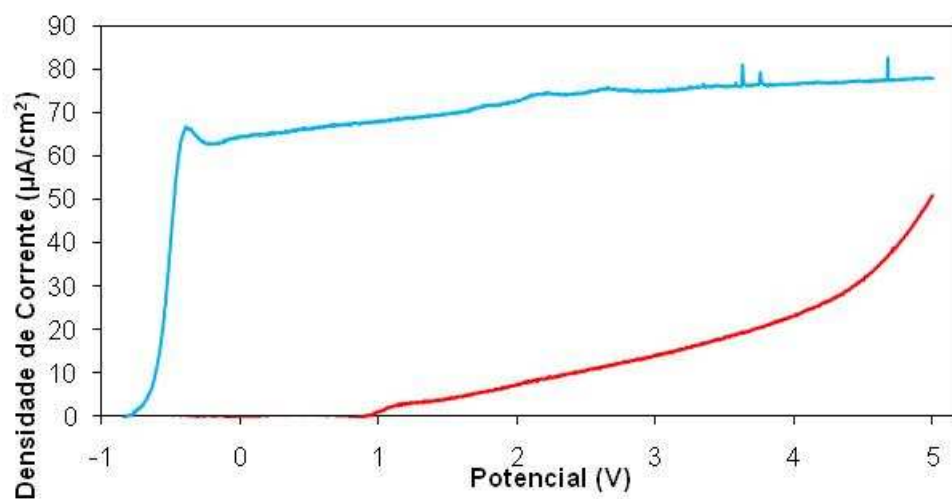


Amostra 71

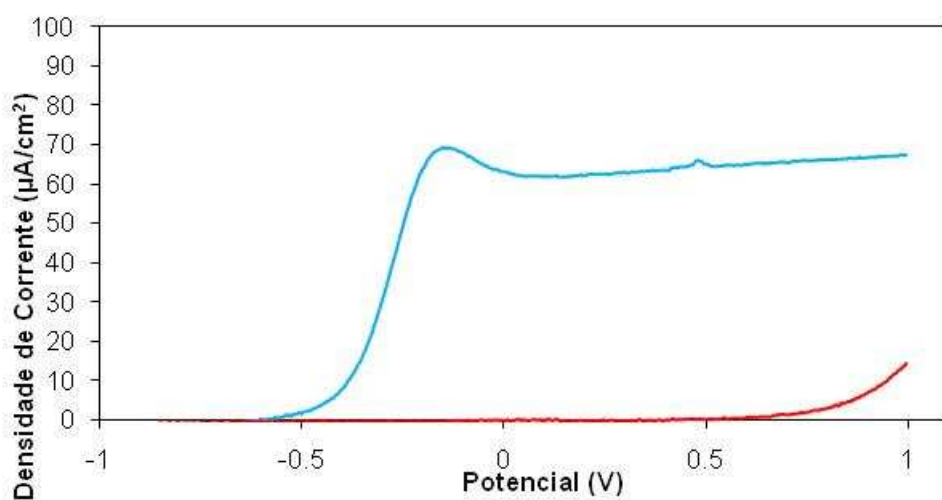




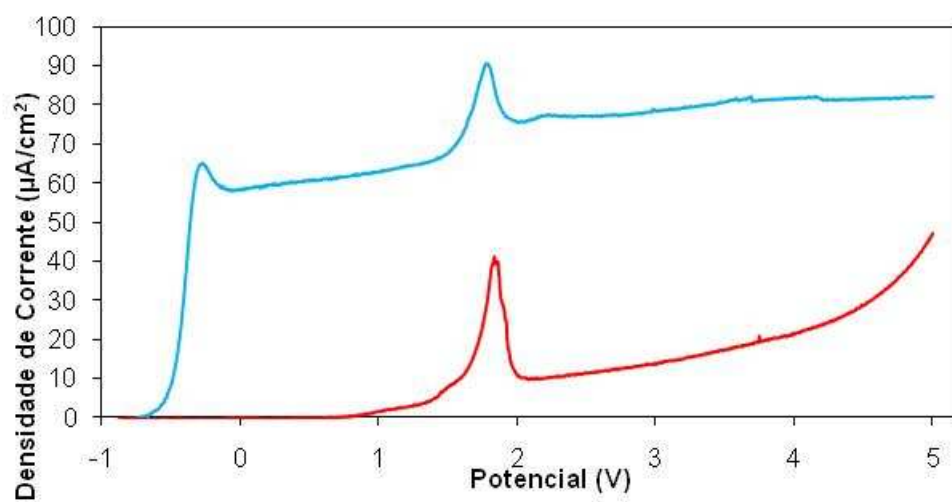
Amostra 72



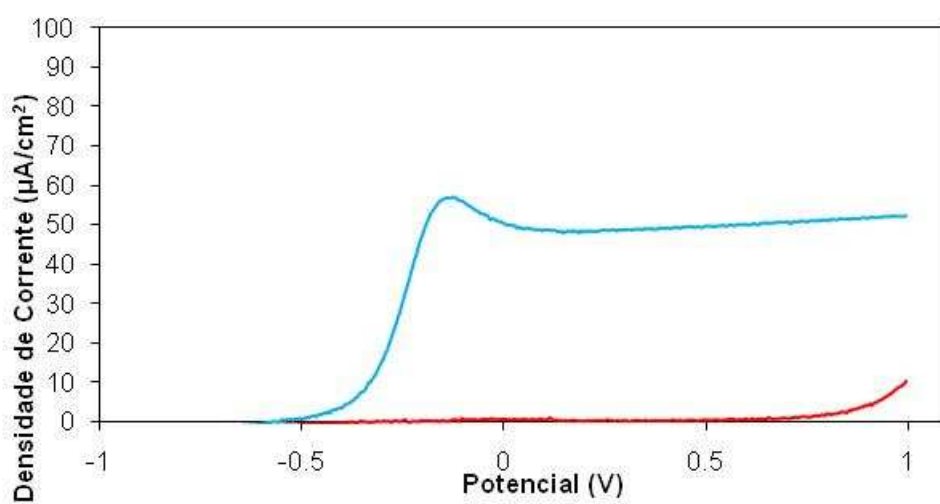
Amostra 73



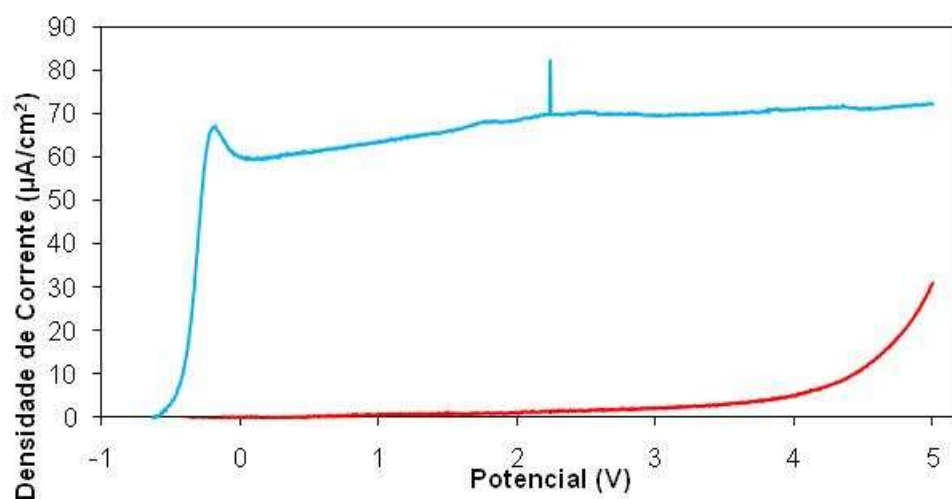
Amostra 74



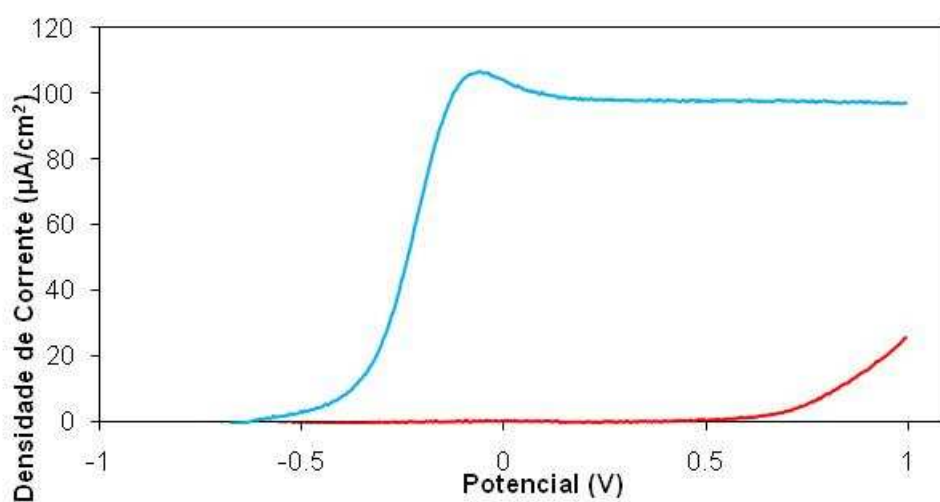
Amostra 75



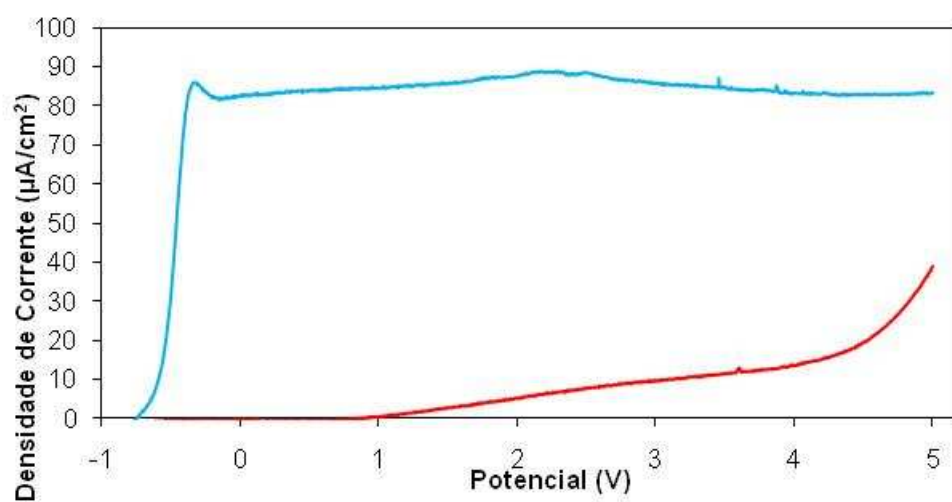
Amostra 76



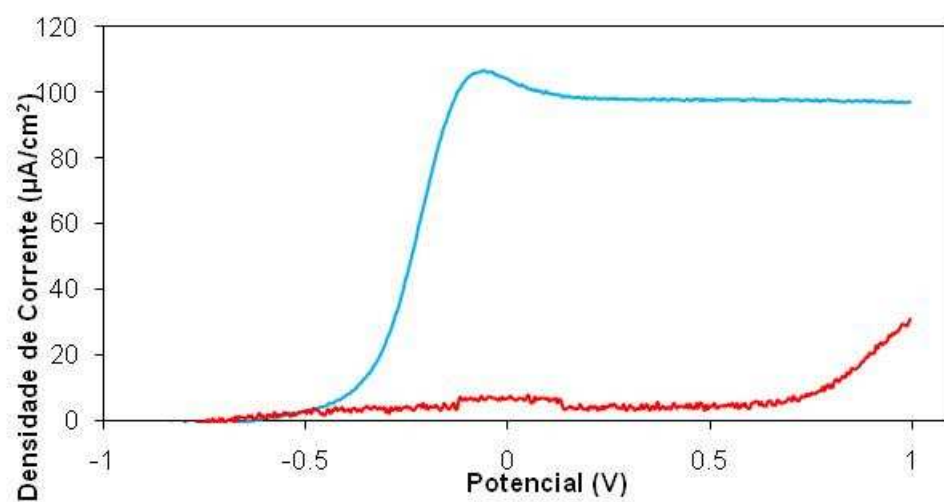
Amostra 77



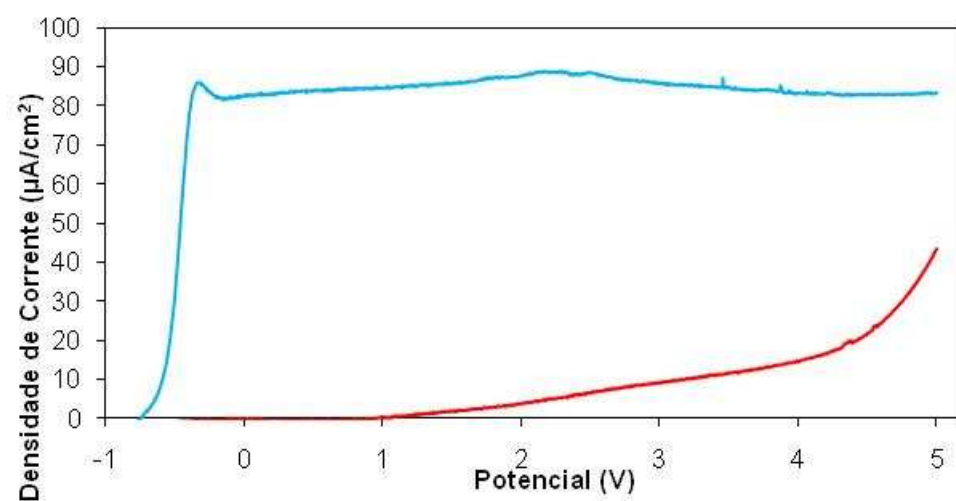
Amostra 78



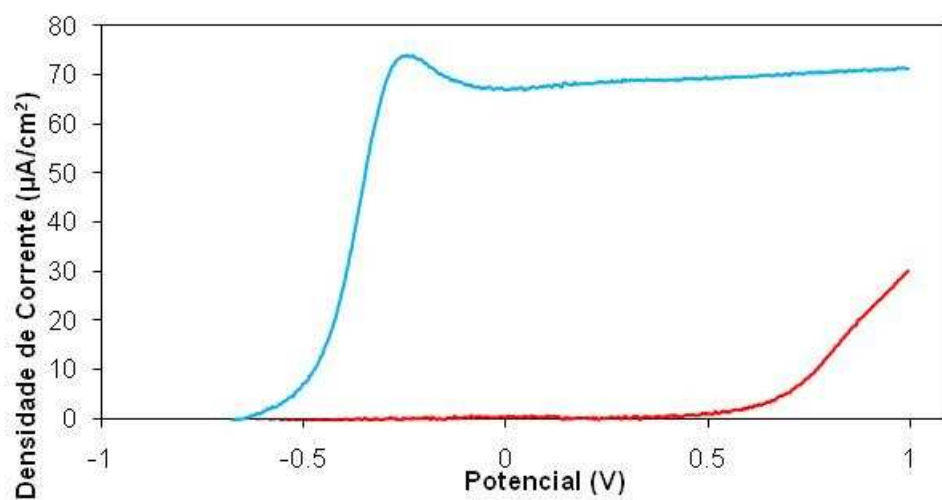
Amostra 79



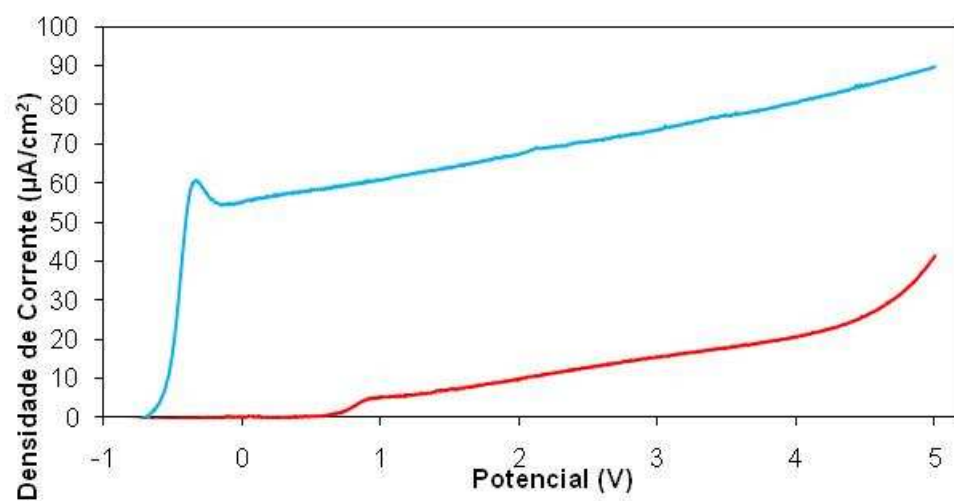
Amostra 80



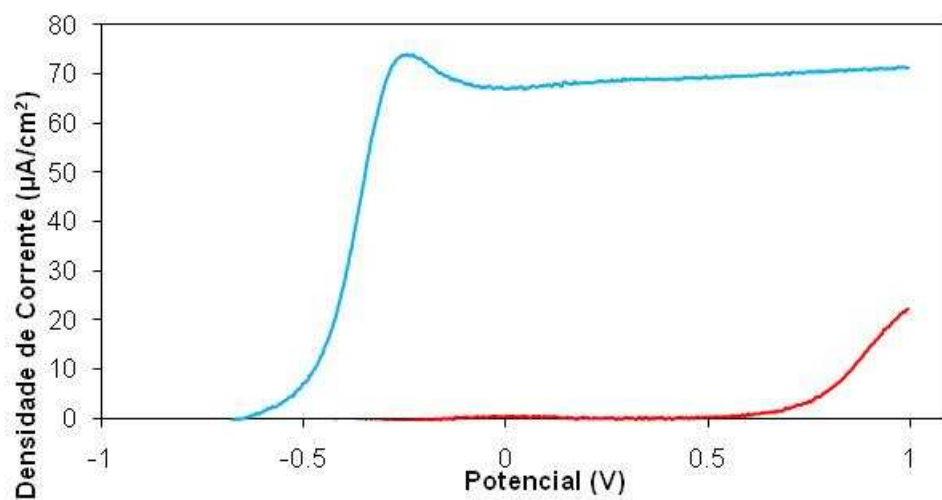
Amostra 81



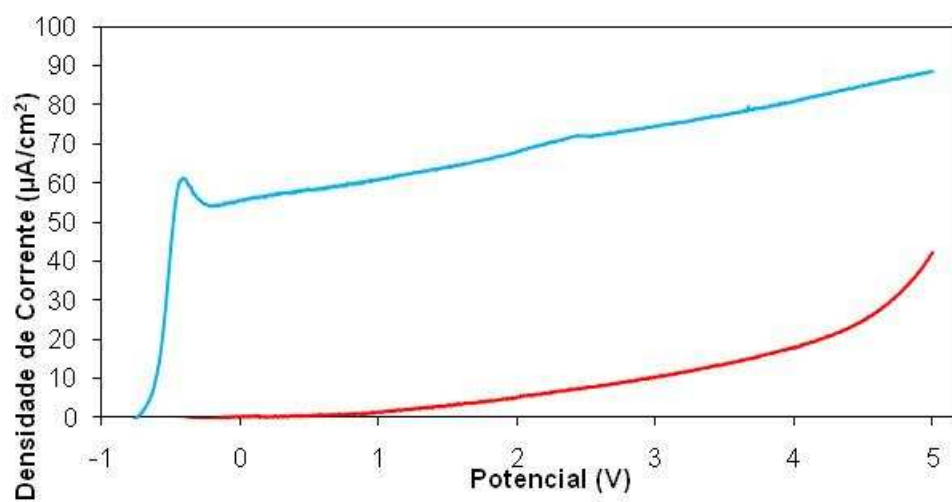
Amostra 82



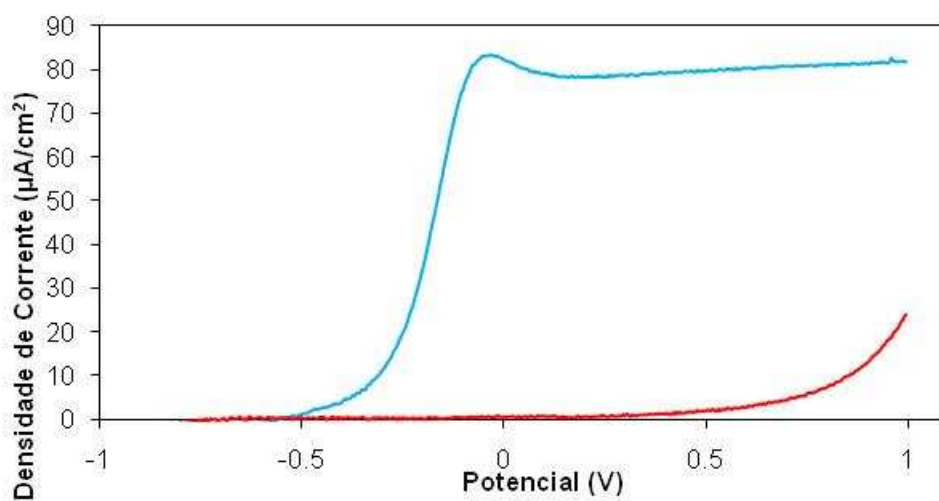
Amostra 83



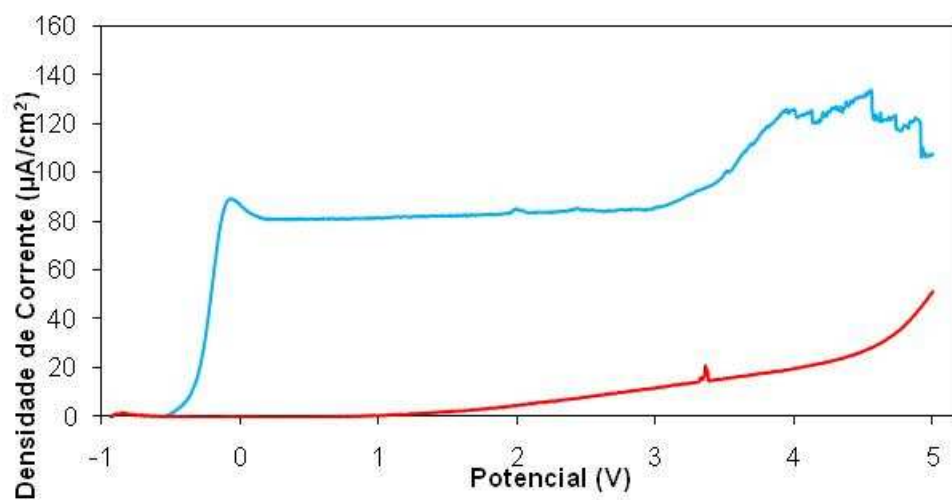
Amostra 84



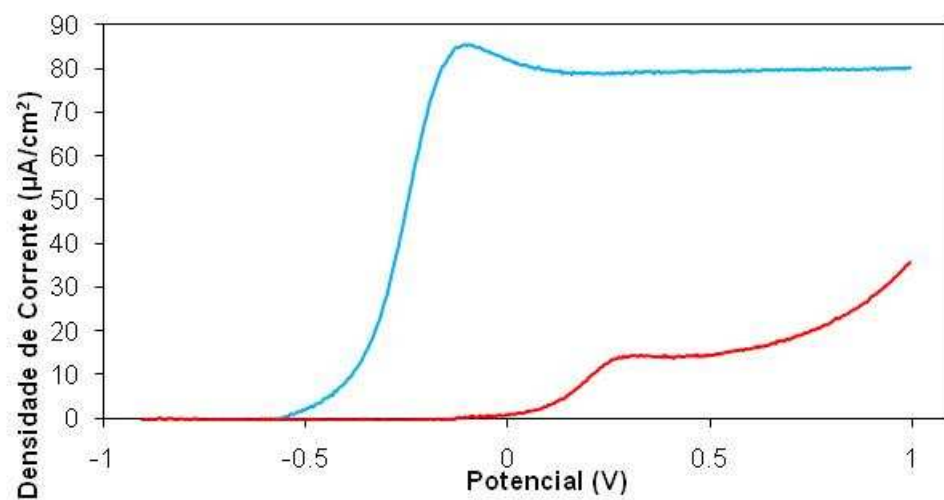
Amostra 85



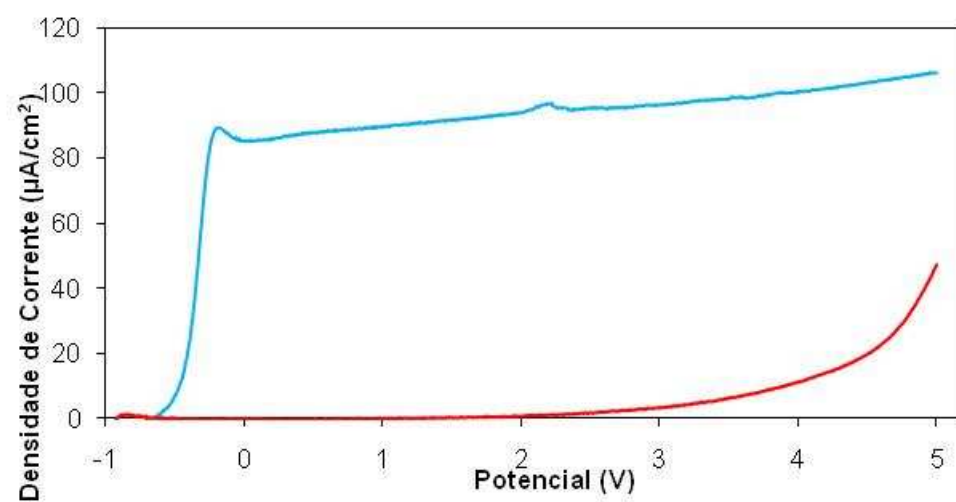
Amostra 86



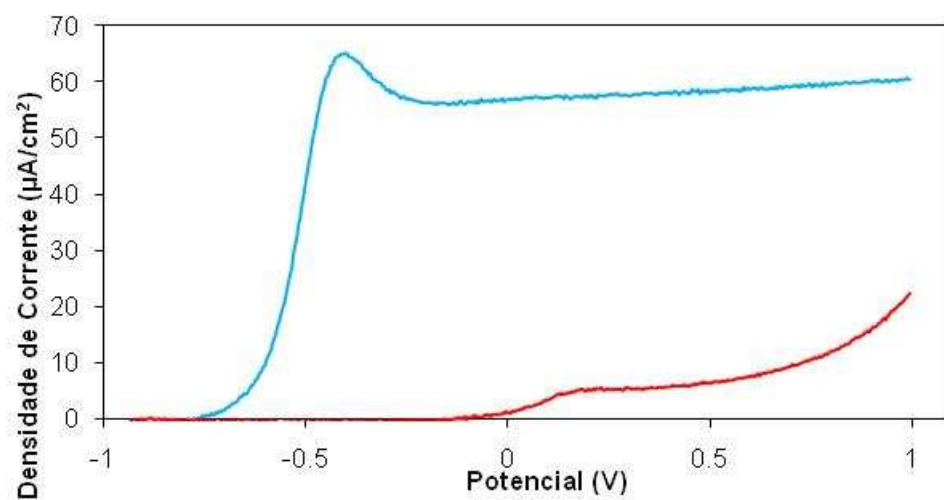
Amostra 87



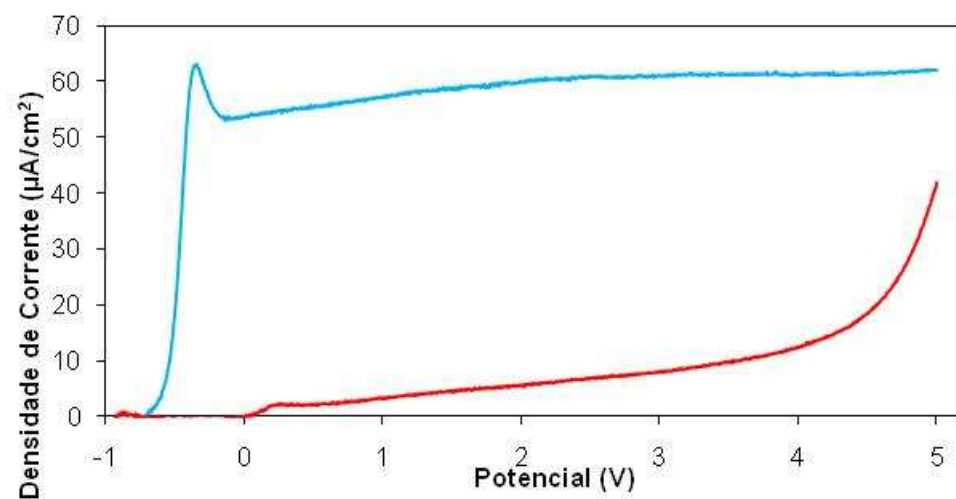
Amostra 88



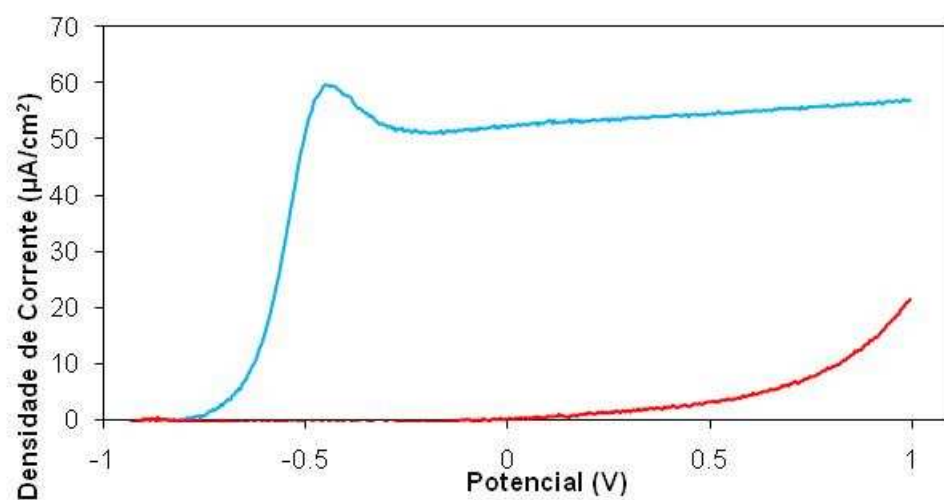
Amostra 89



Amostra 90

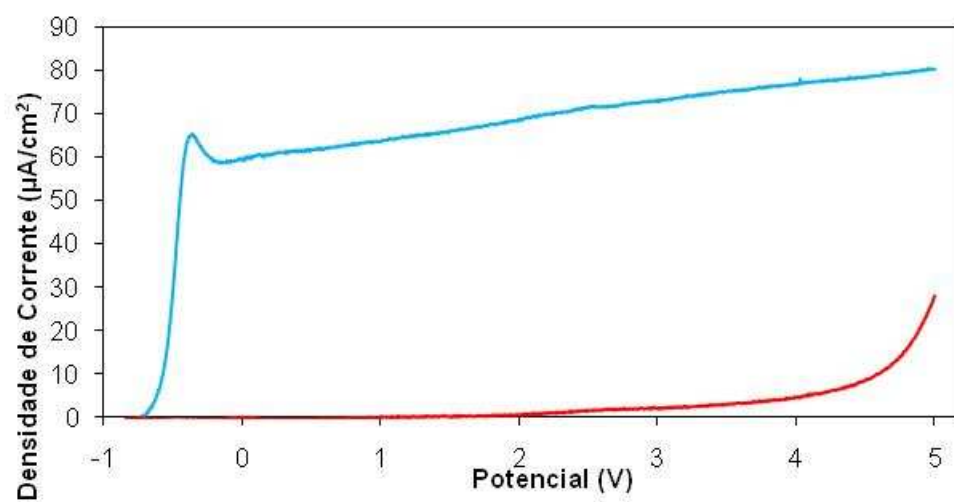


Amostra 91





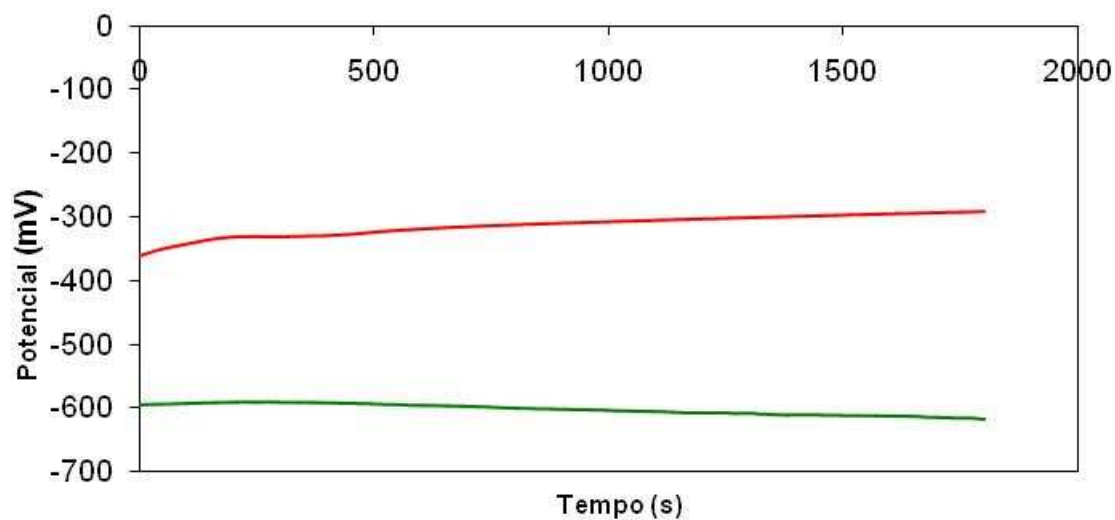
Amostra 92



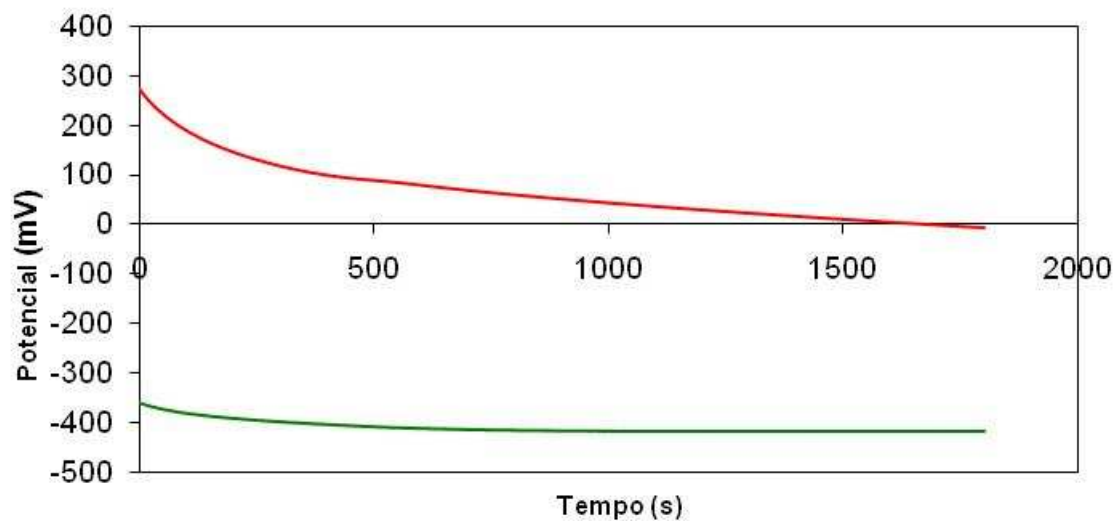
**APÊNDICE III**

CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO FILME DE ÓXIDO ANÓDICO ANTES (VERDE) E DEPOIS (VERMELHO) DOS TESTES DE IMERSÃO

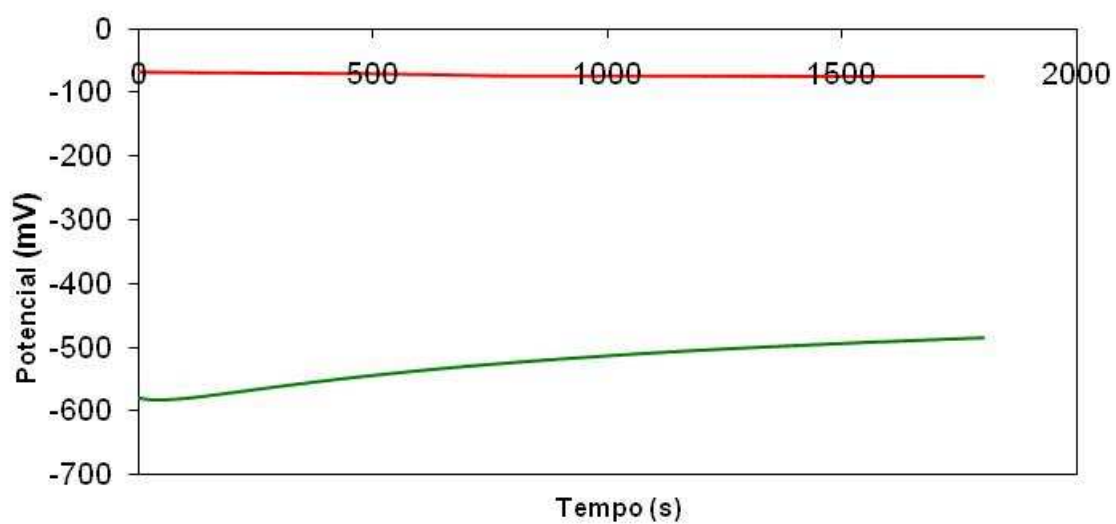
Amostra 61



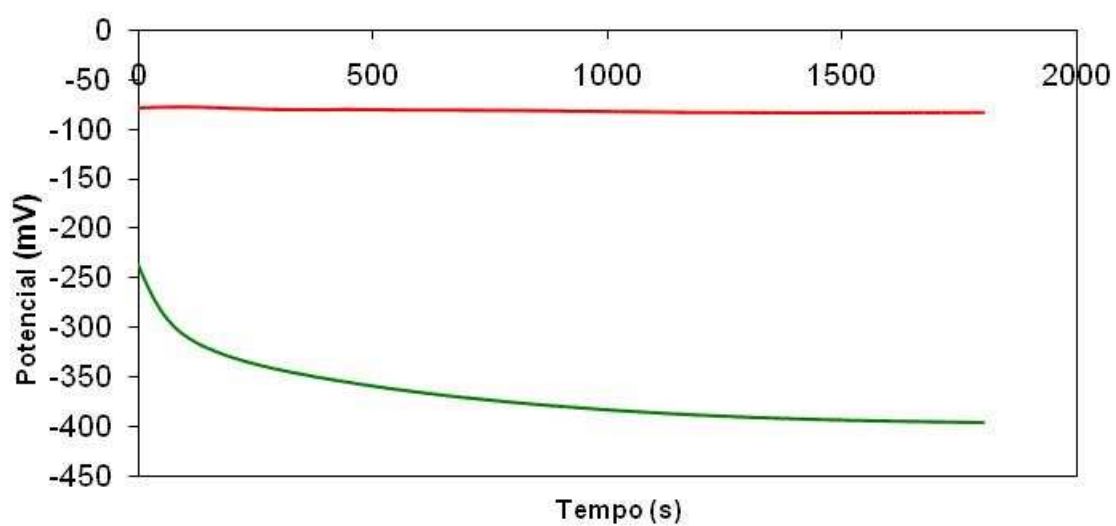
Amostra 62



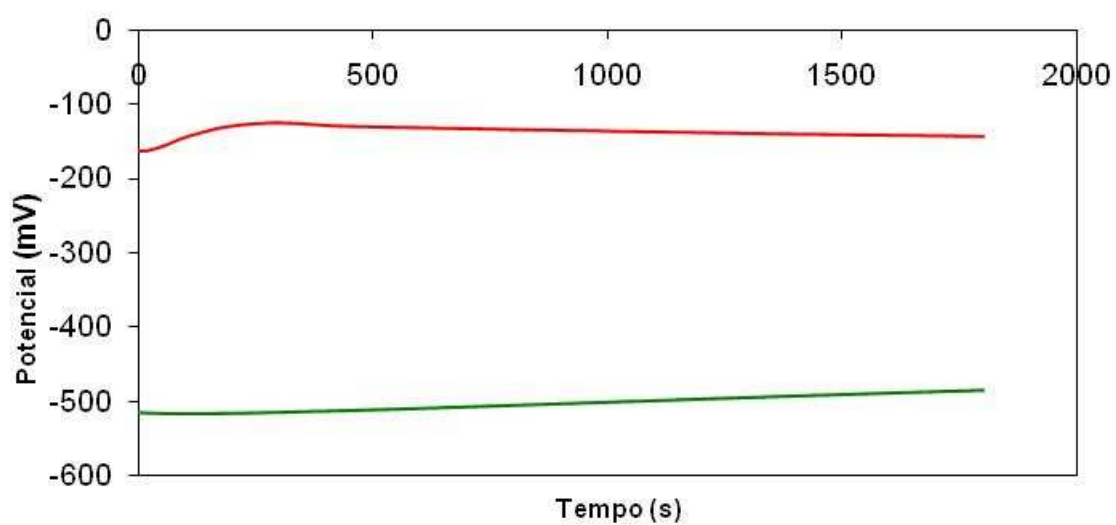
Amostra 63



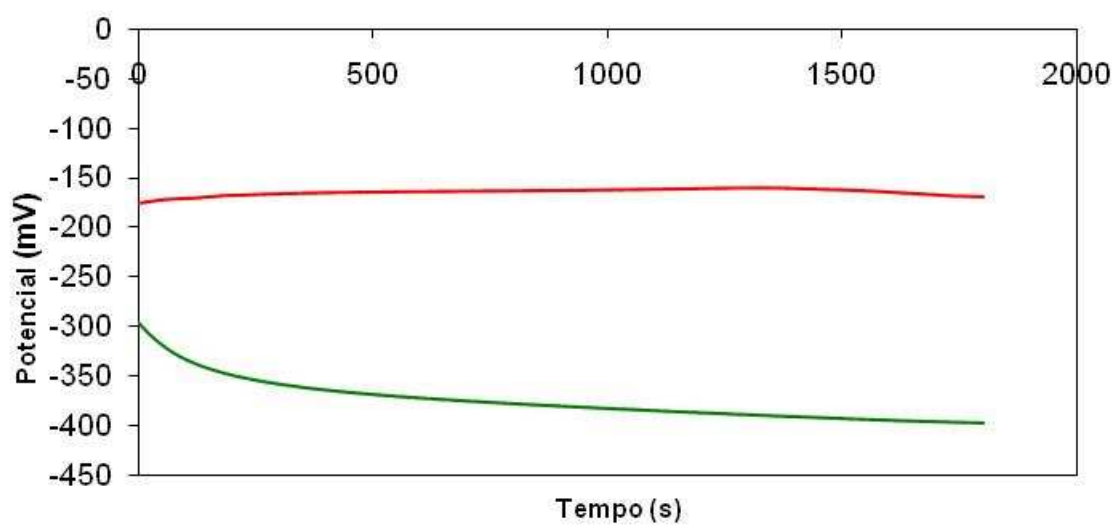
Amostra 64



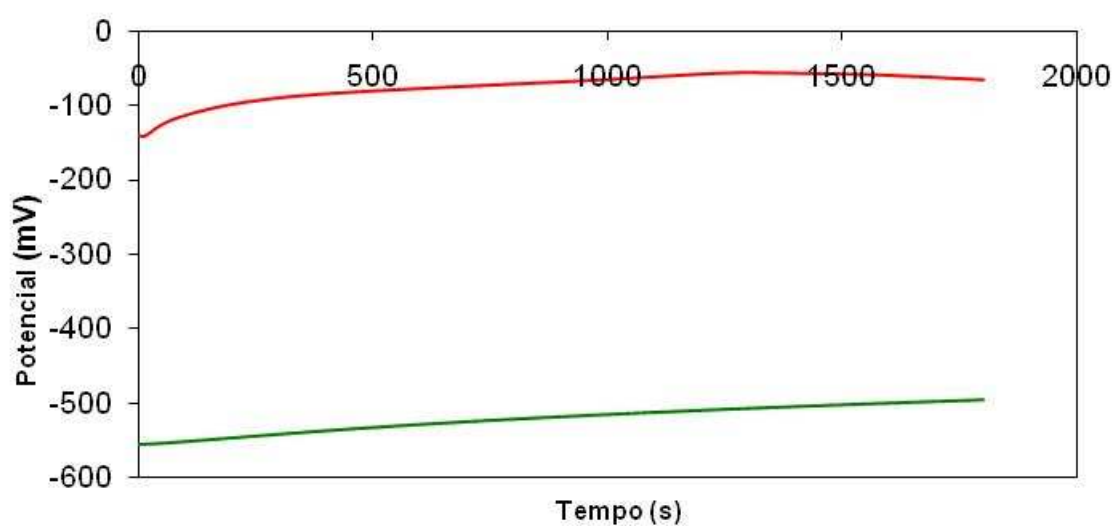
Amostra 65



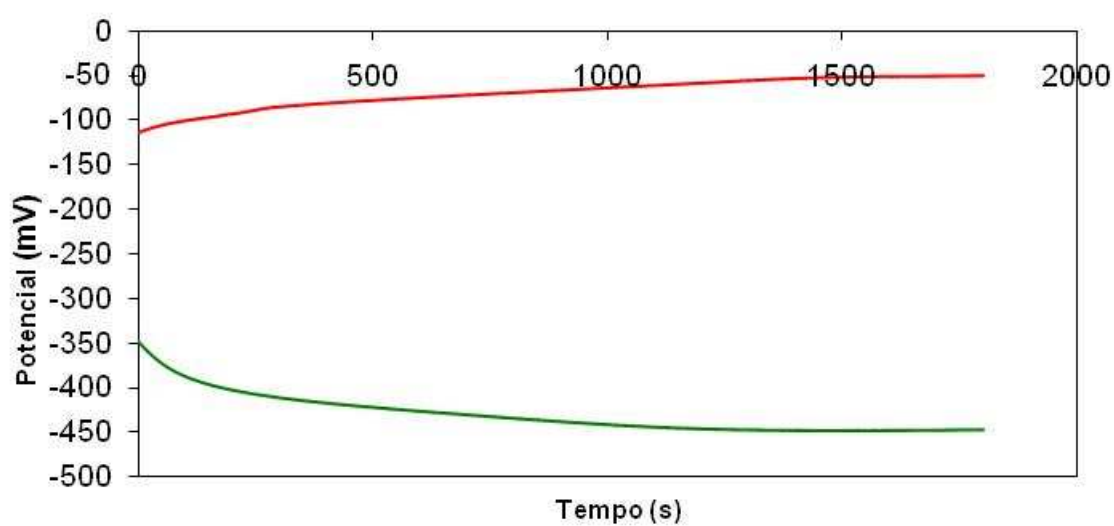
Amostra 66



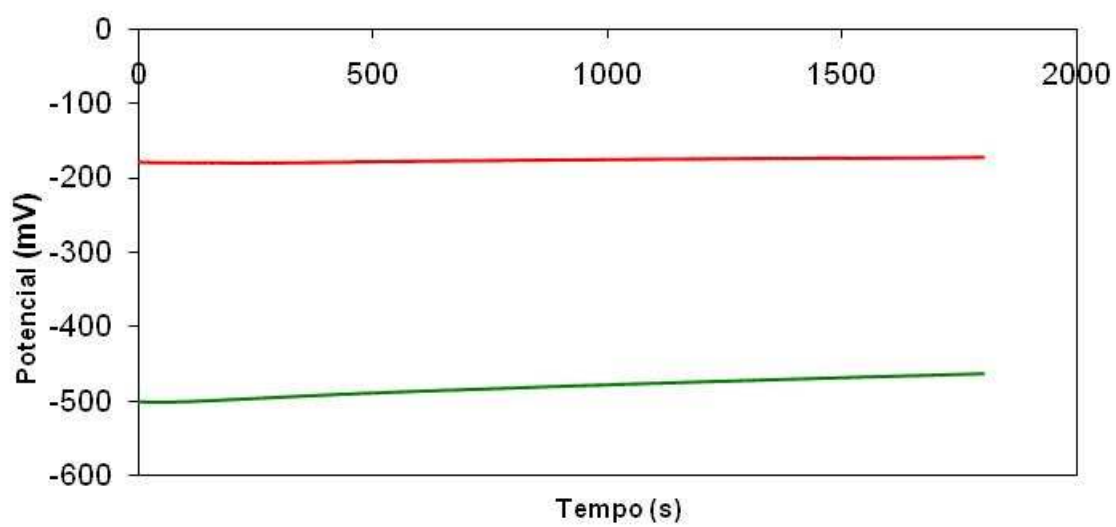
Amostra 67



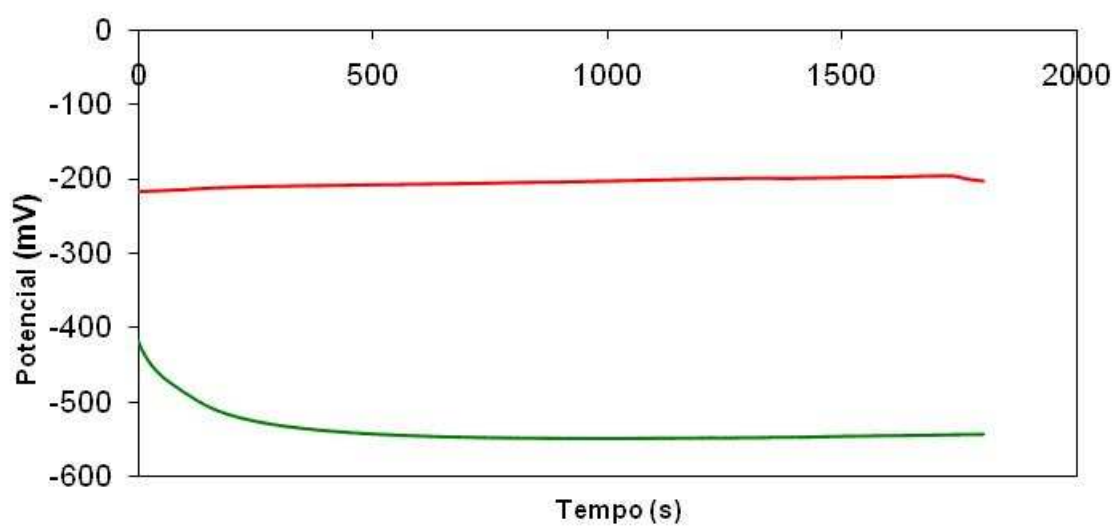
Amostra 68



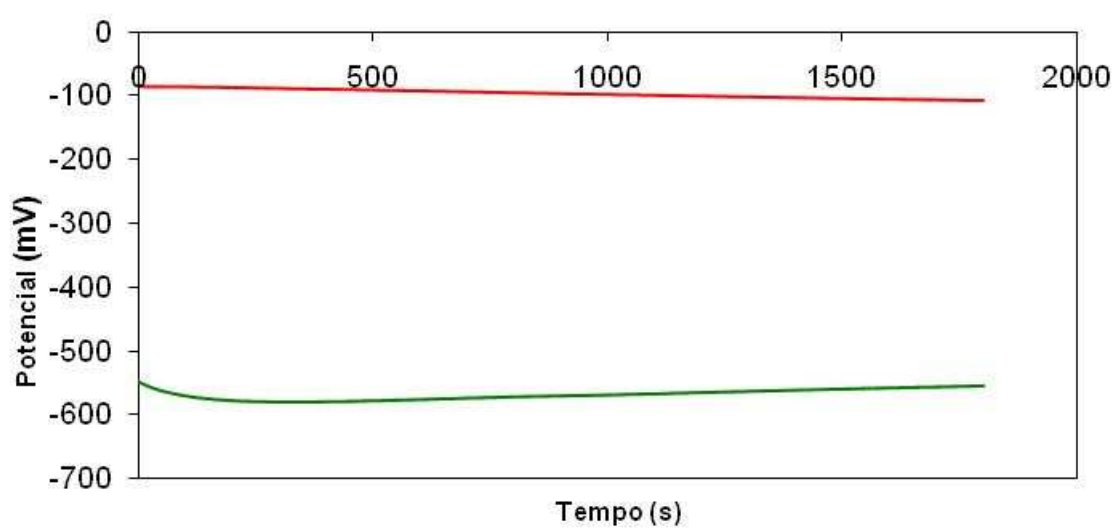
Amostra 69



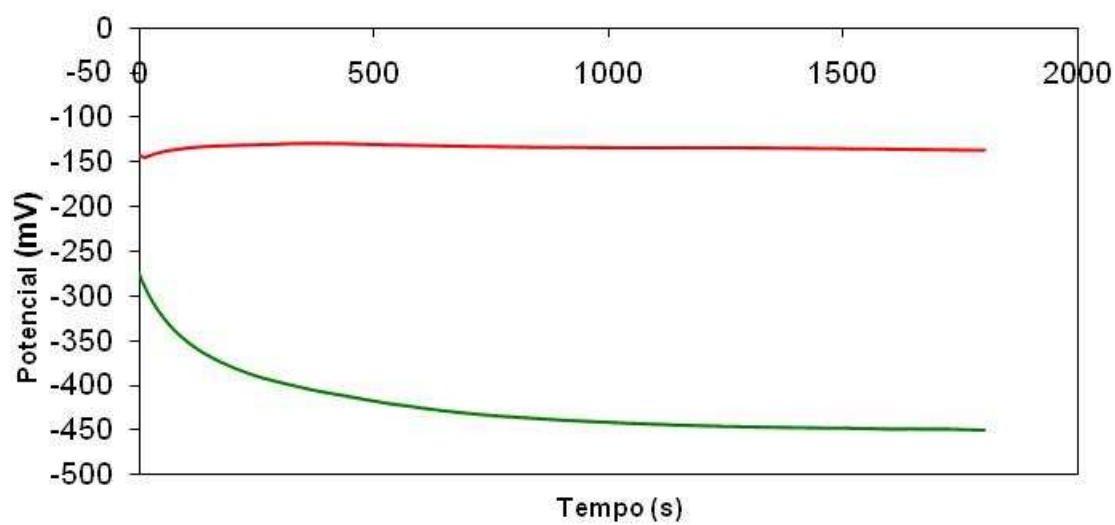
Amostra 70



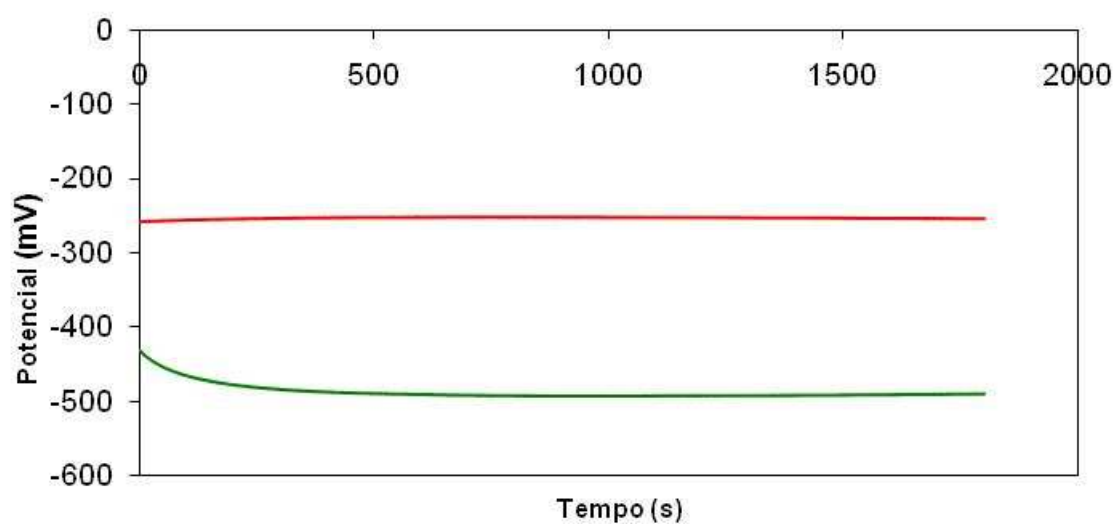
Amostra 71



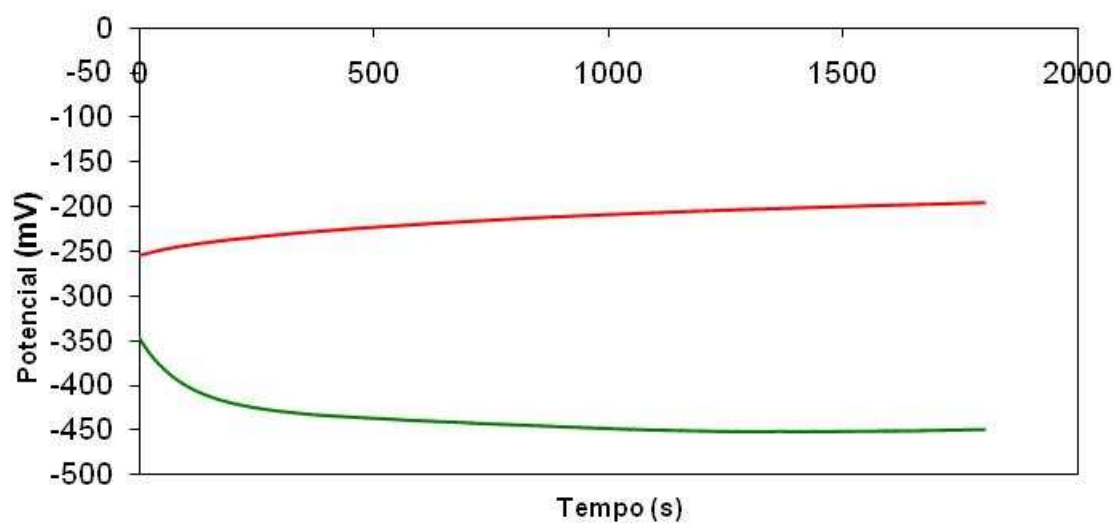
Amostra 72



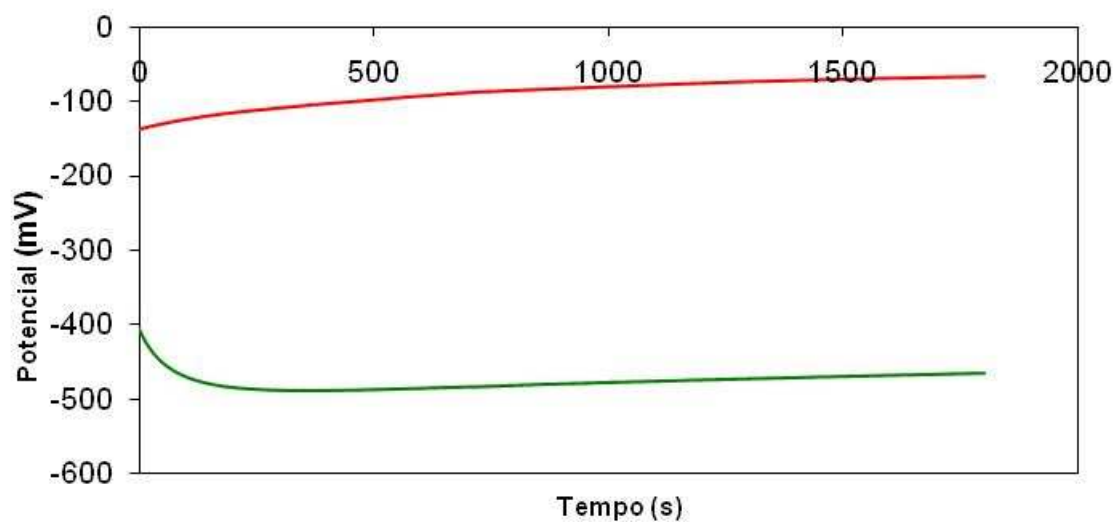
Amostra 73



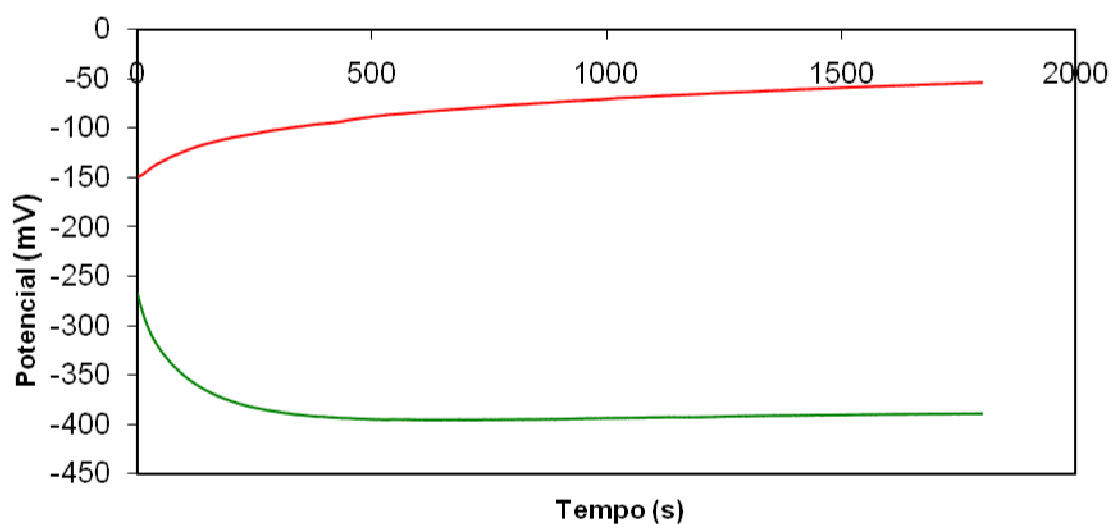
Amostra 74



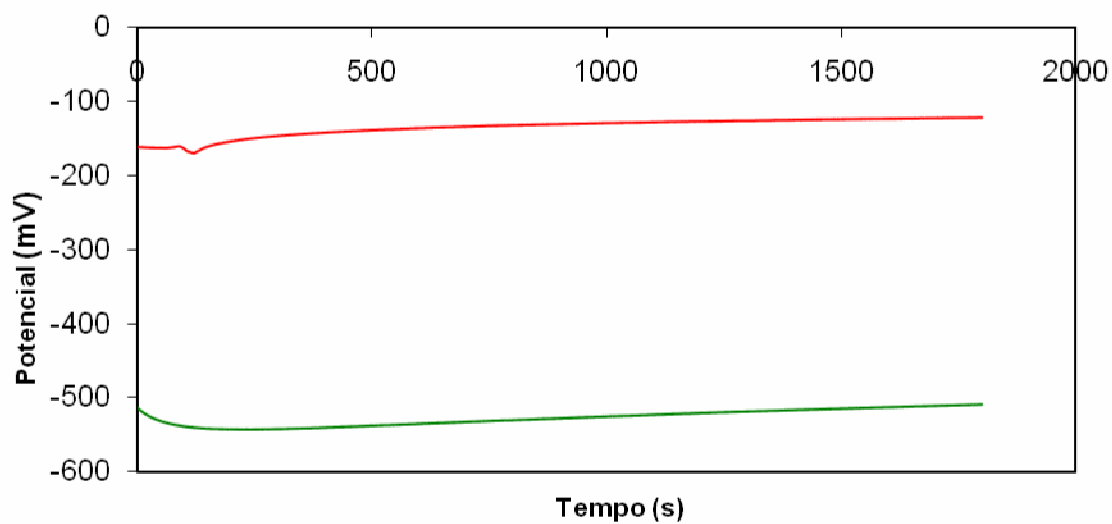
Amostra 75



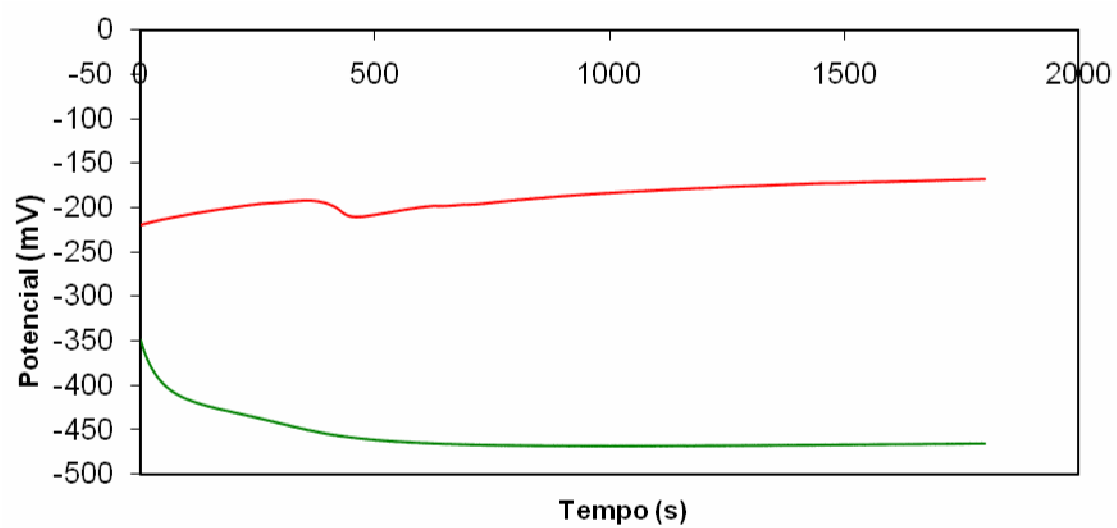
Amostra 76



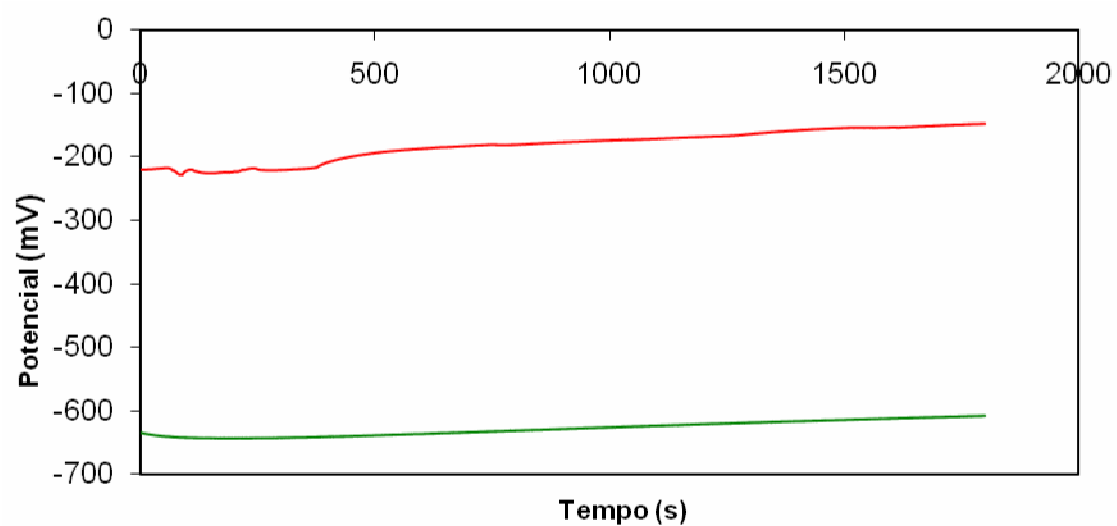
Amostra 77



Amostra 78

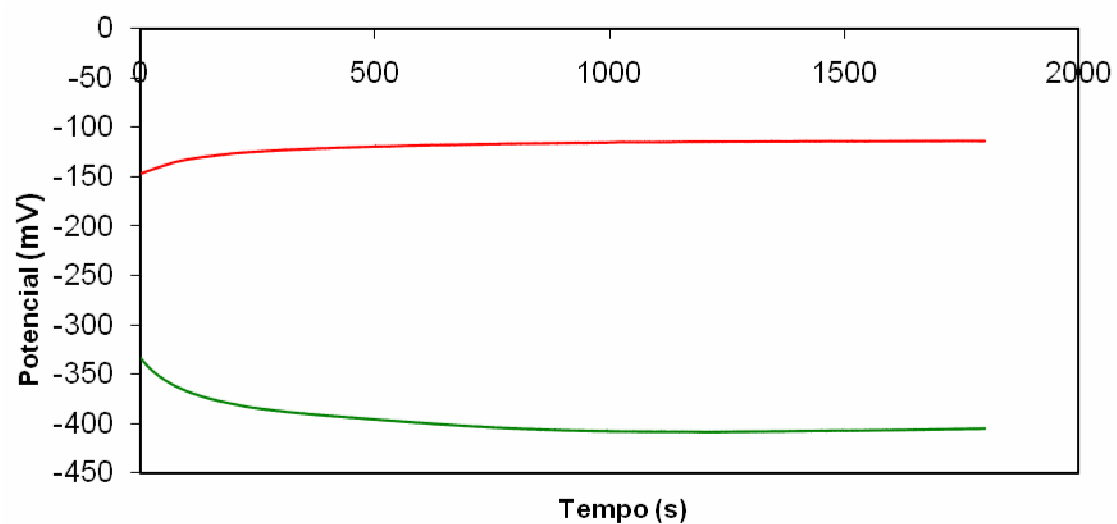


Amostra 79

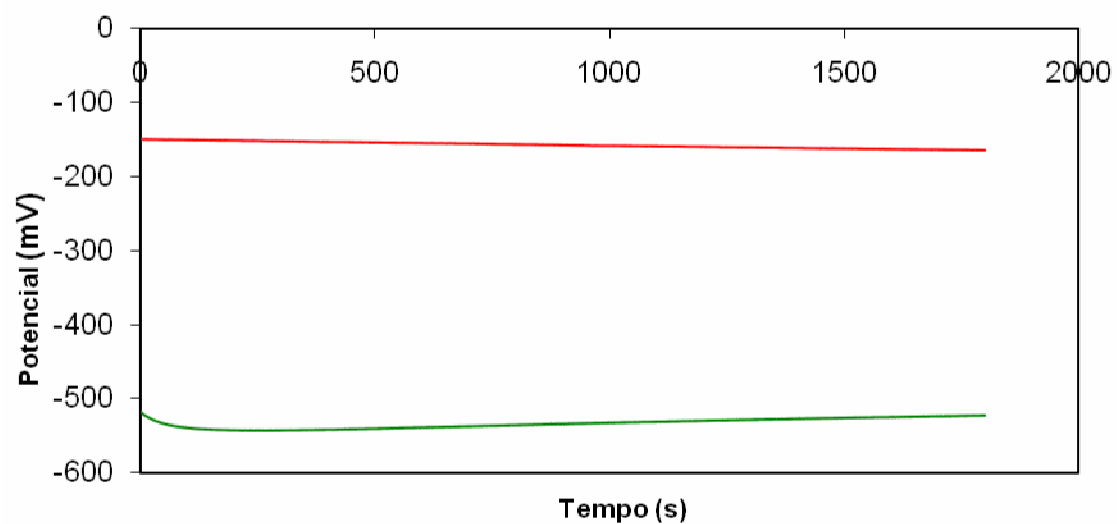


Amostra 80

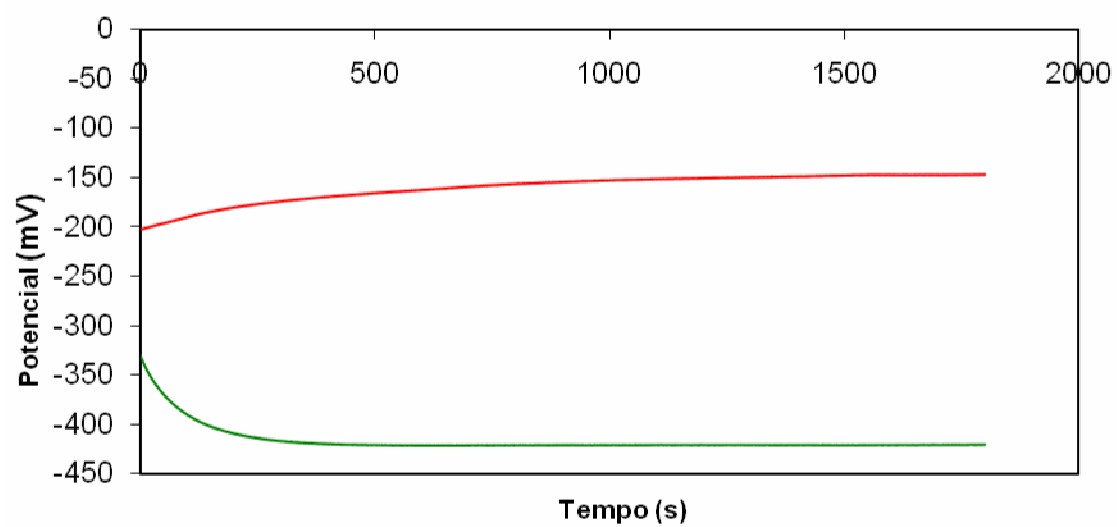




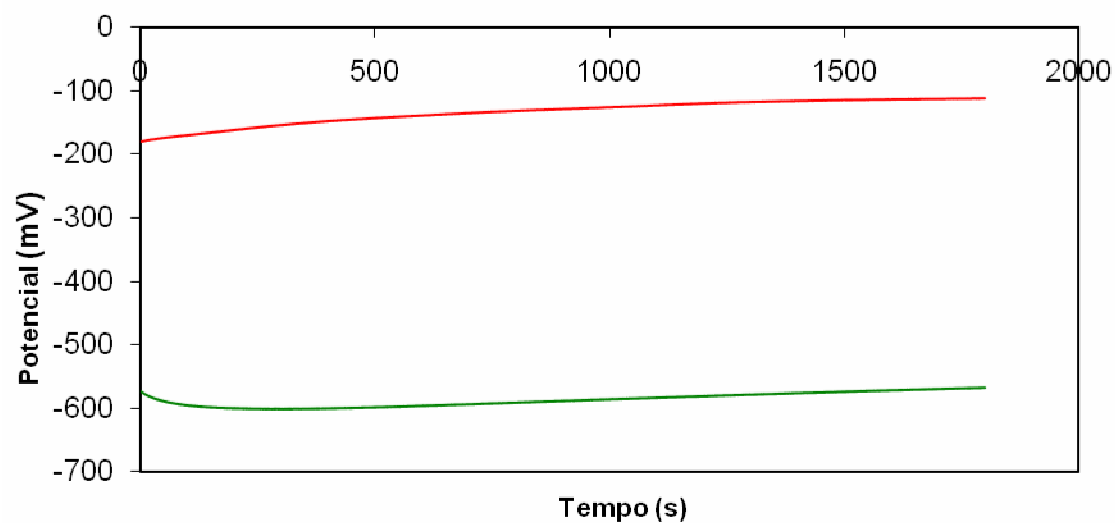
Amostra 81



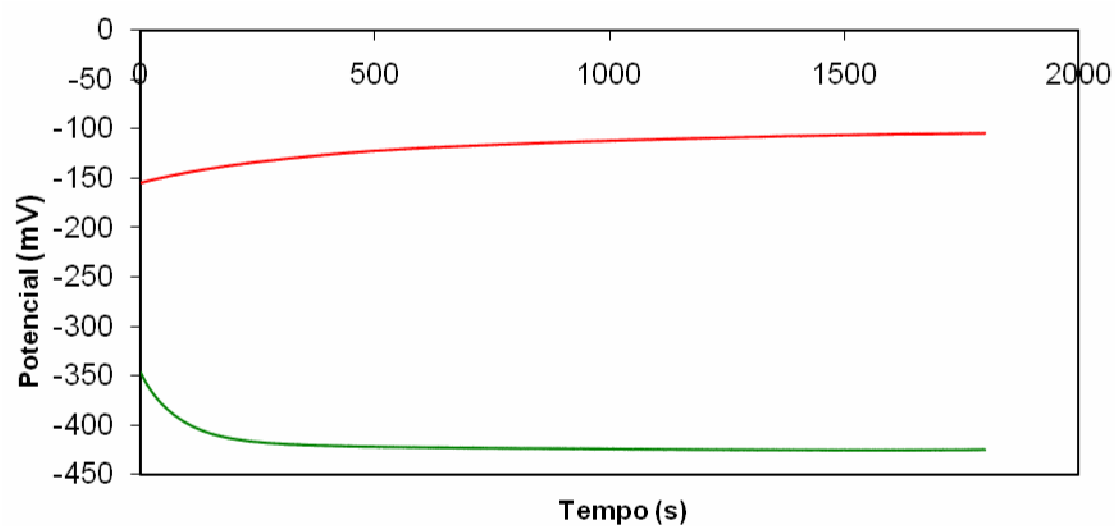
Amostra 82



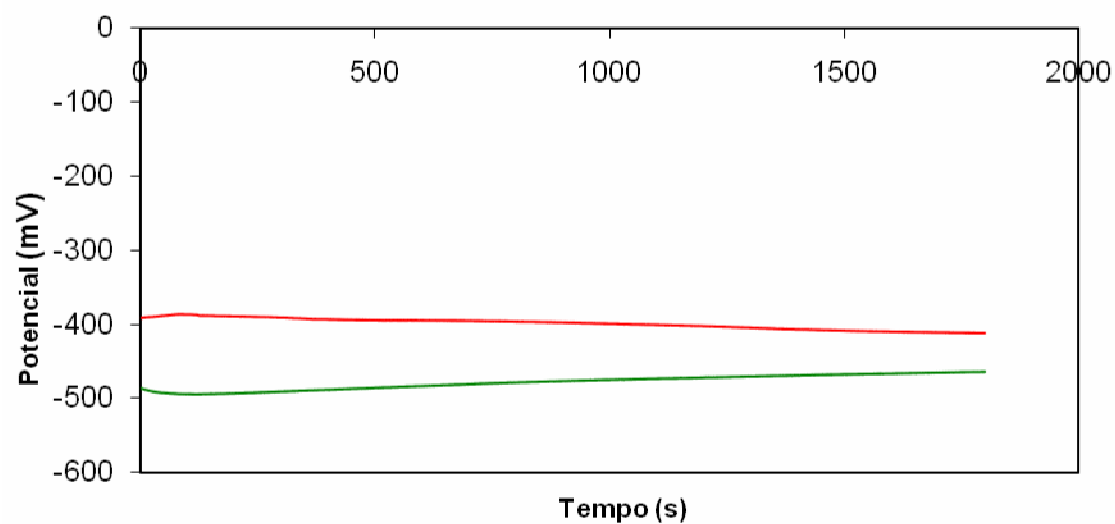
Amostra 83



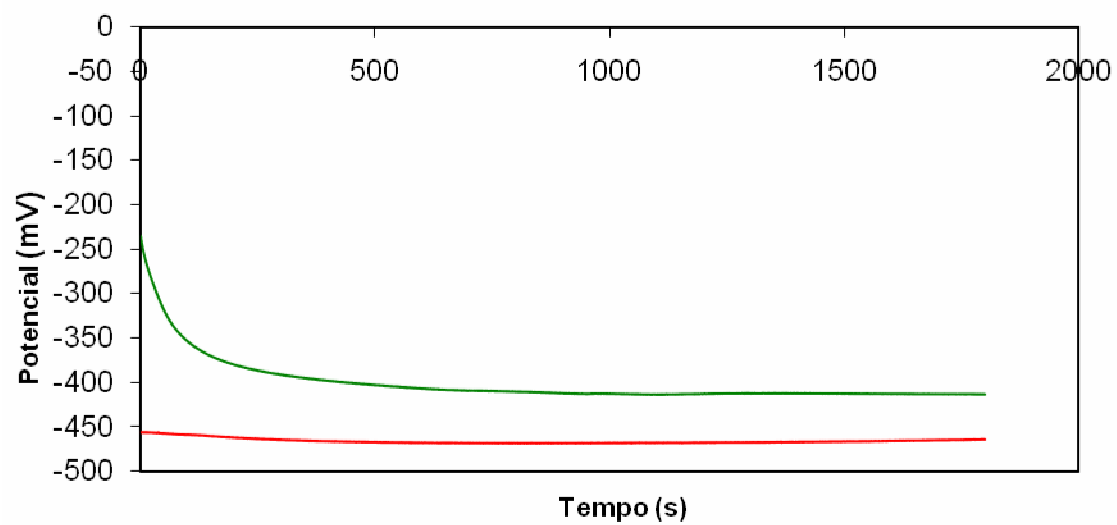
Amostra 84



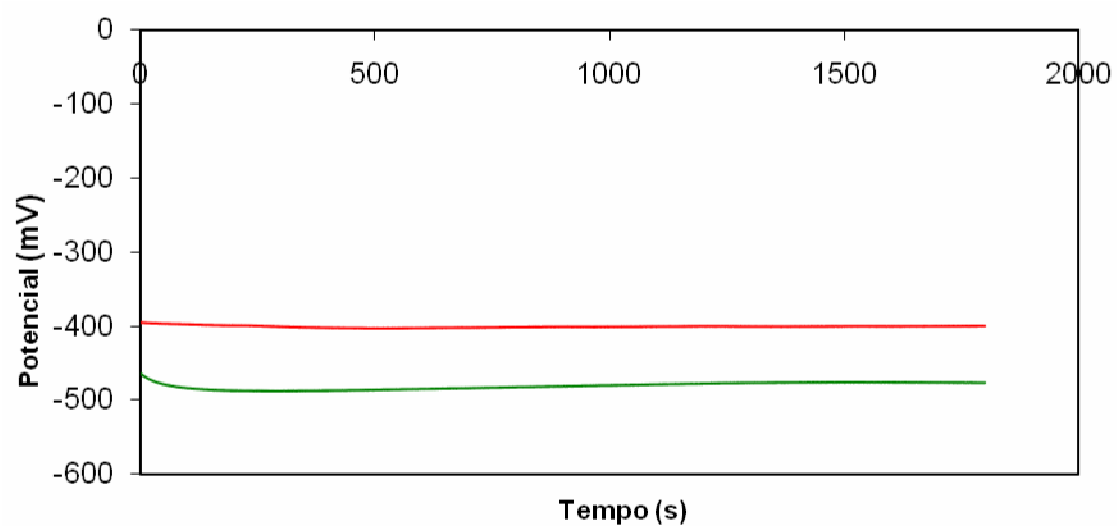
Amostra 85



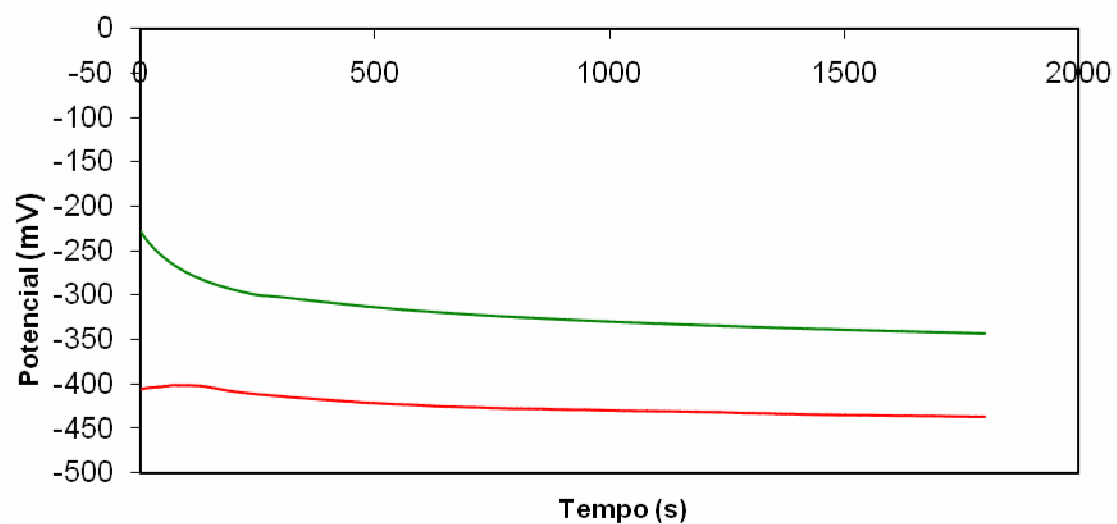
Amostra 86



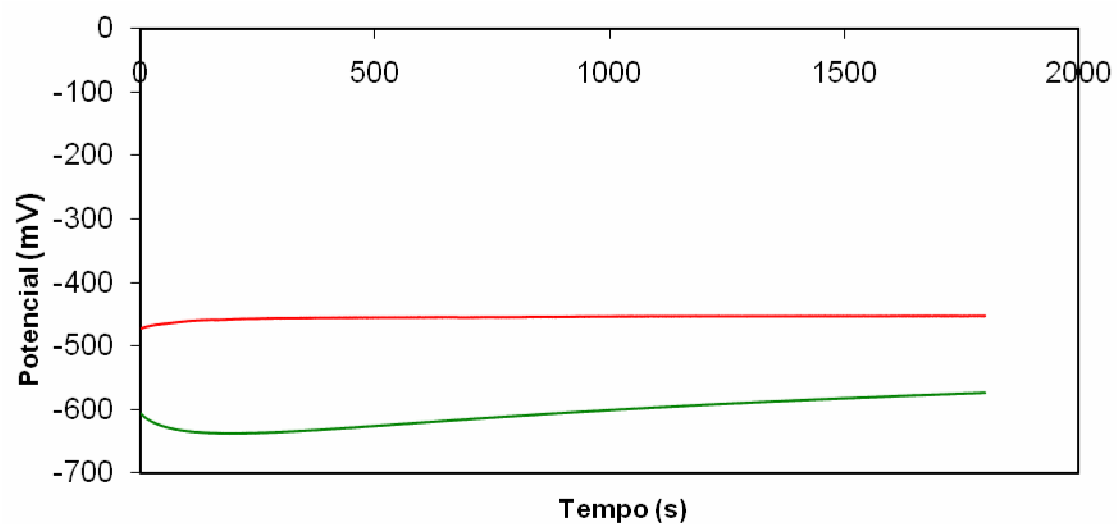
Amostra 87



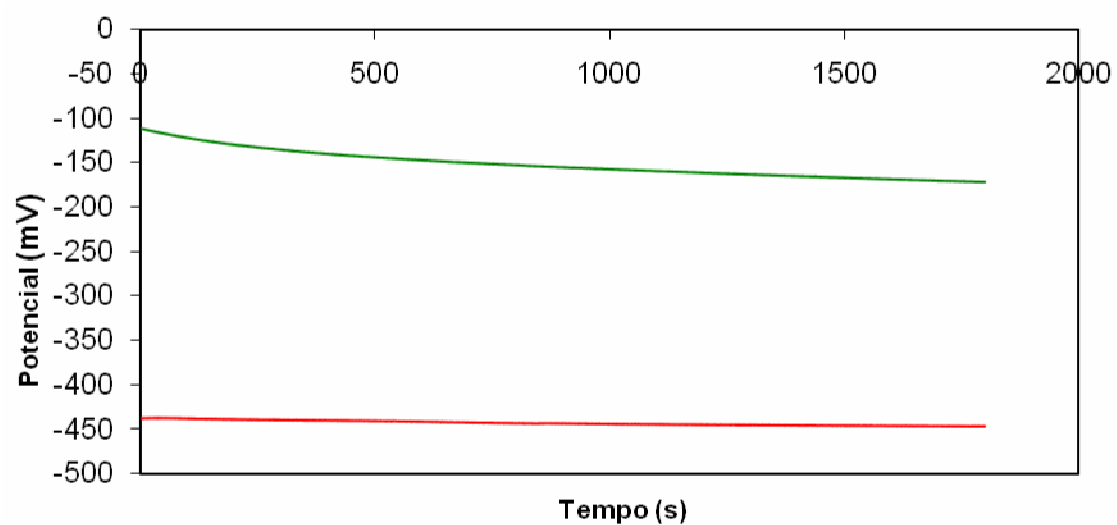
Amostra 88



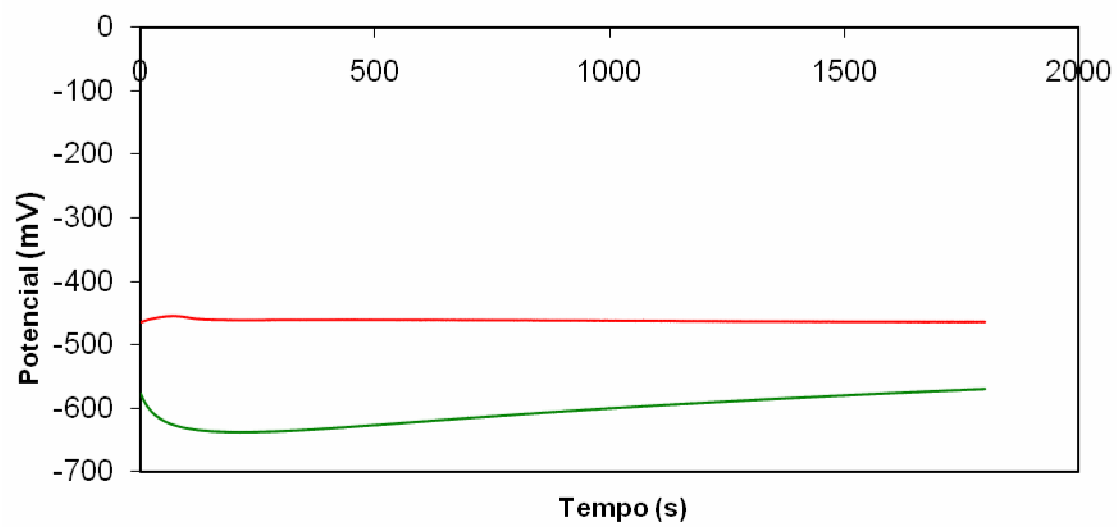
Amostra 89



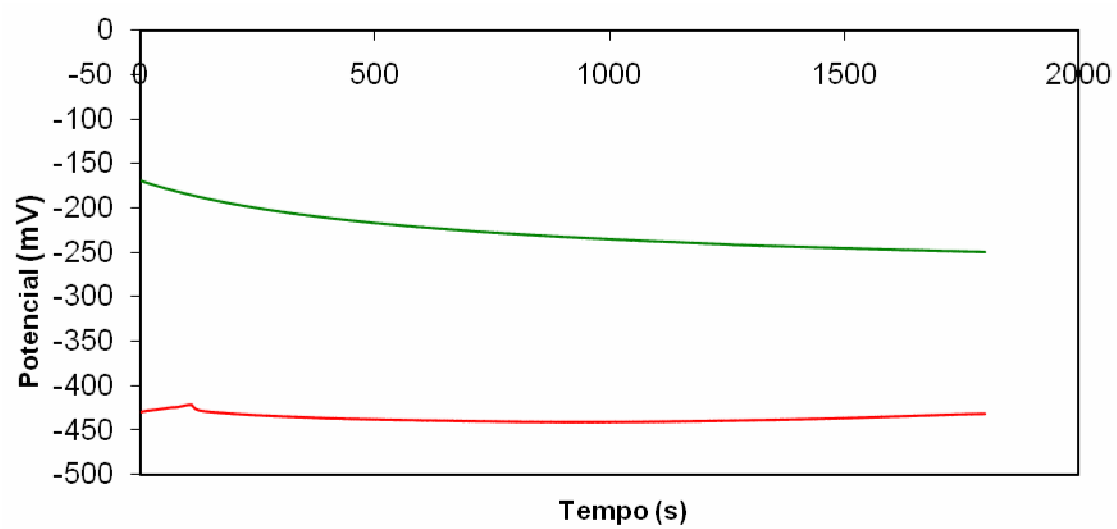
Amostra 90



Amostra 91



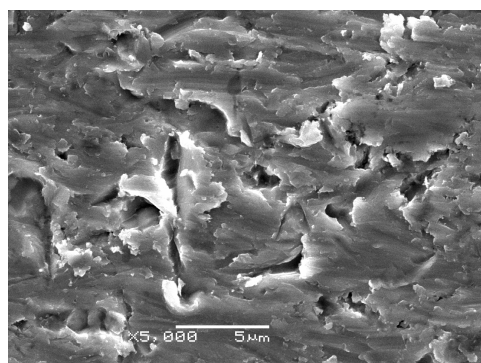
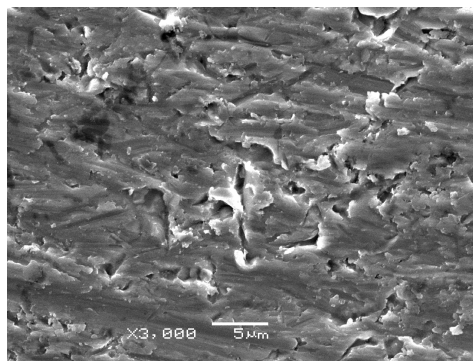
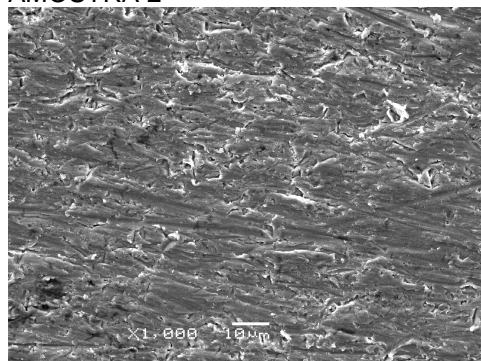
Amostra 92



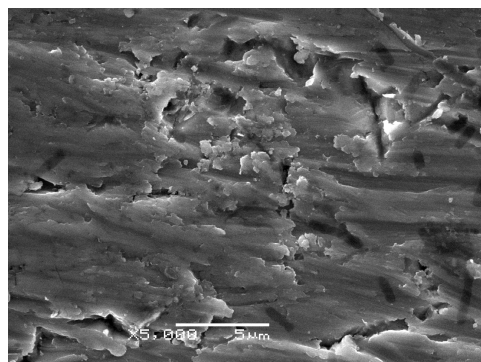
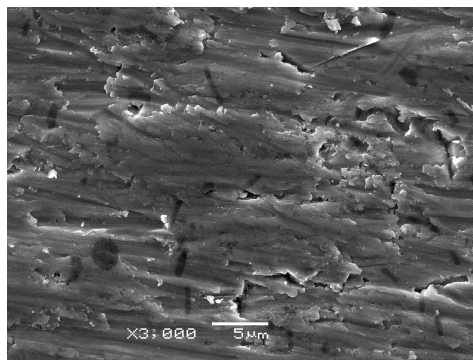
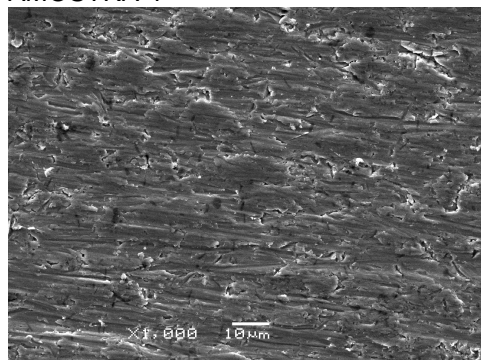
## APÊNDICE V

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

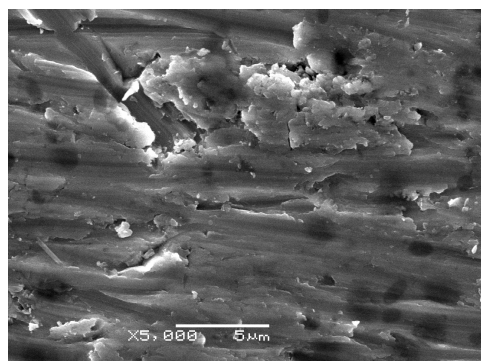
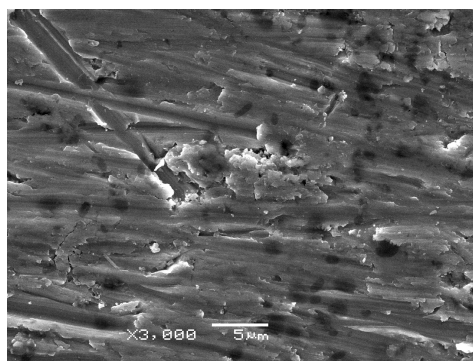
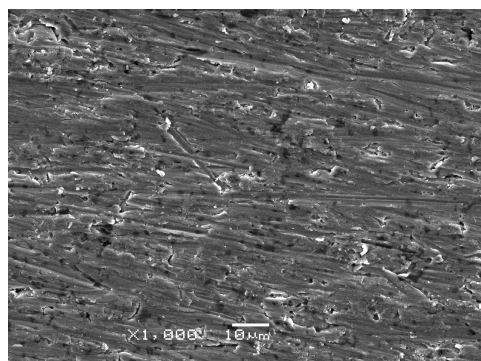
#### AMOSTRA 2



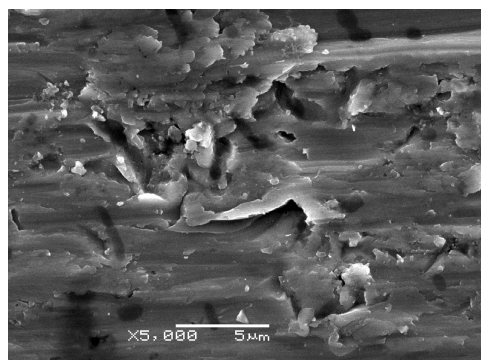
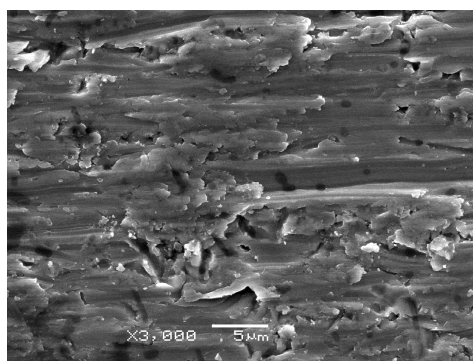
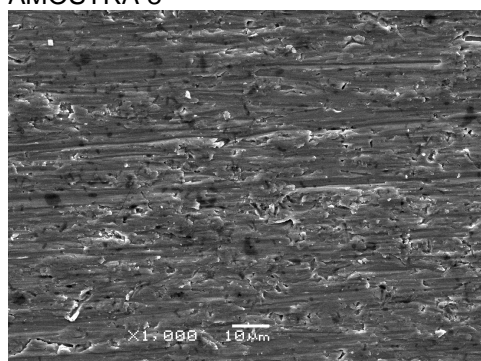
#### AMOSTRA 4



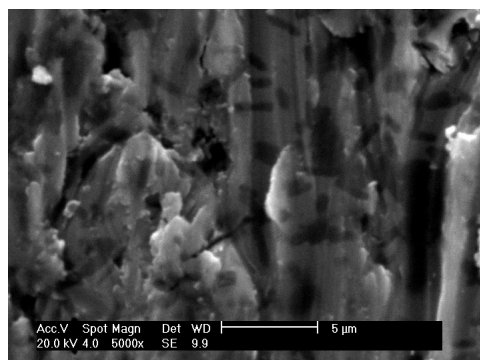
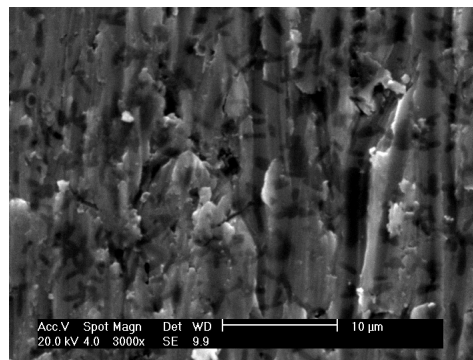
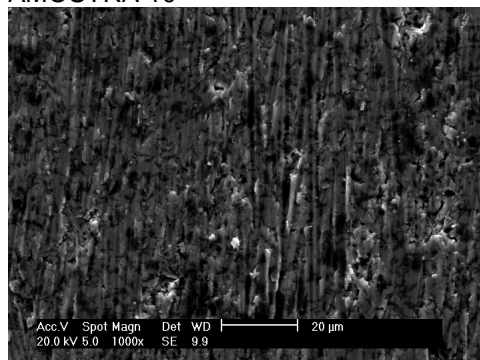
#### AMOSTRA 6



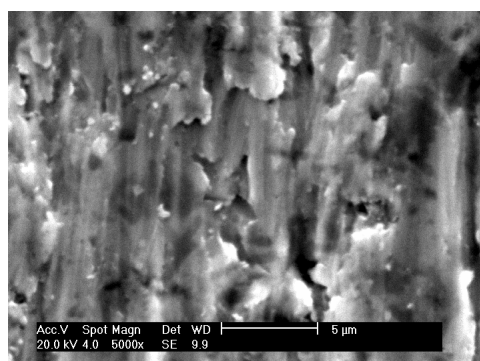
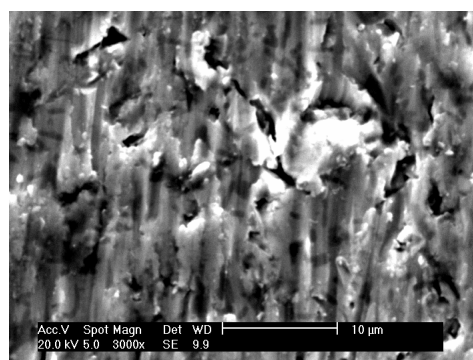
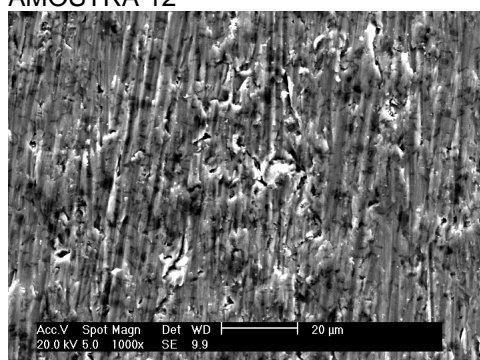
#### AMOSTRA 8



## AMOSTRA 10

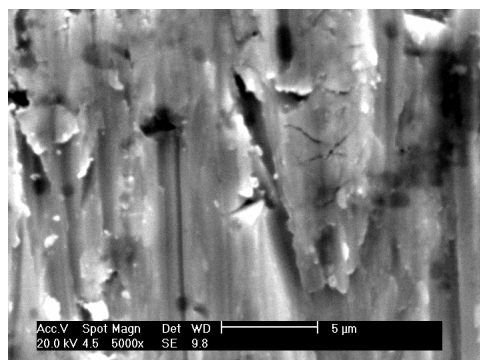
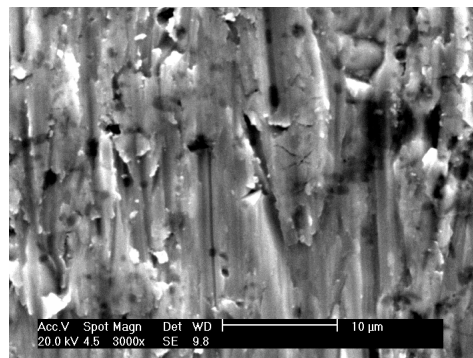
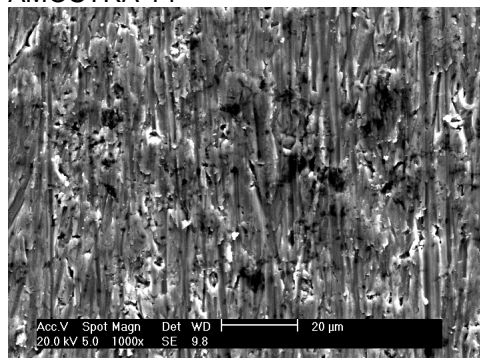


## AMOSTRA 12

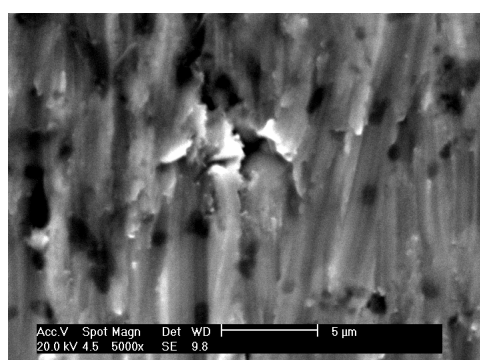
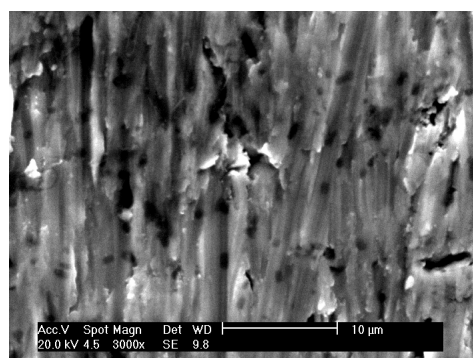
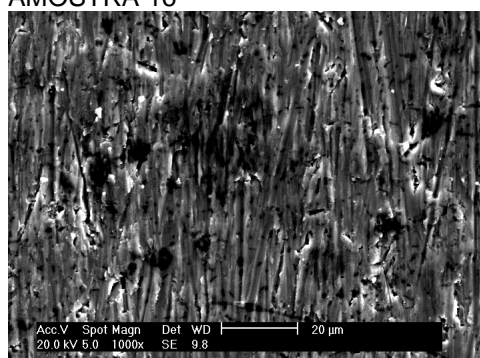




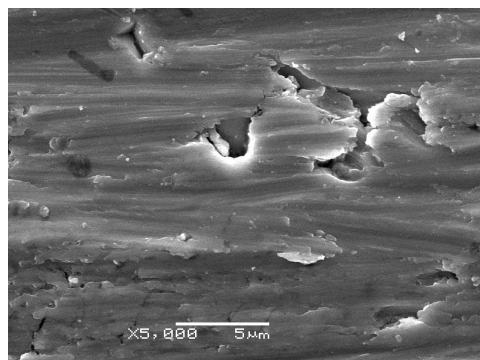
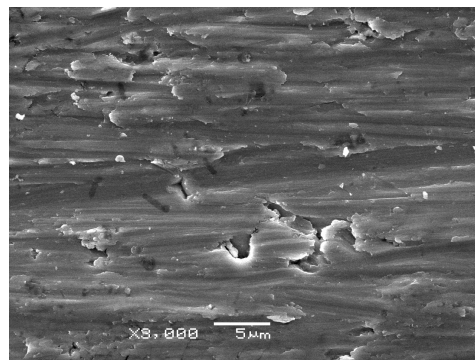
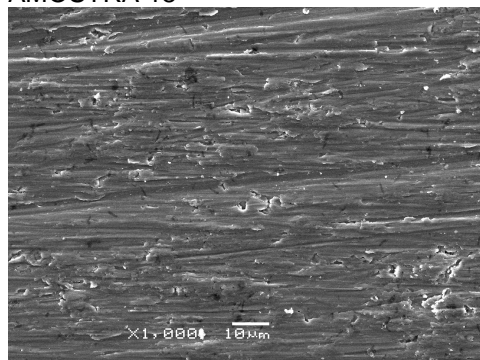
AMOSTRA 14



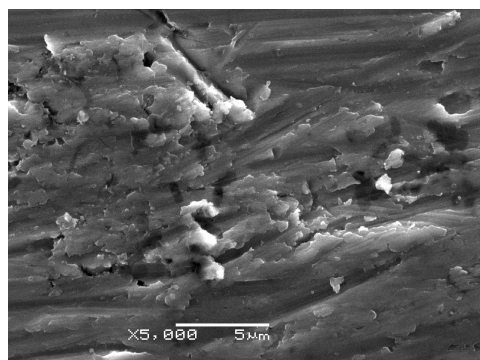
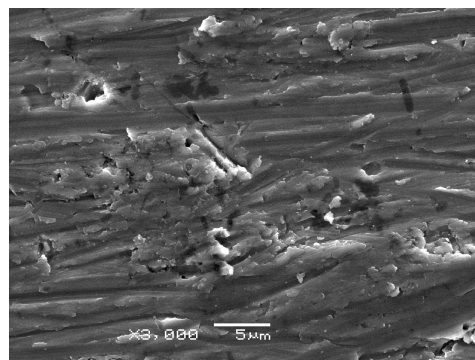
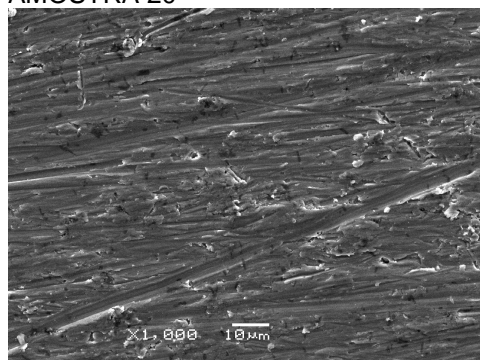
AMOSTRA 16



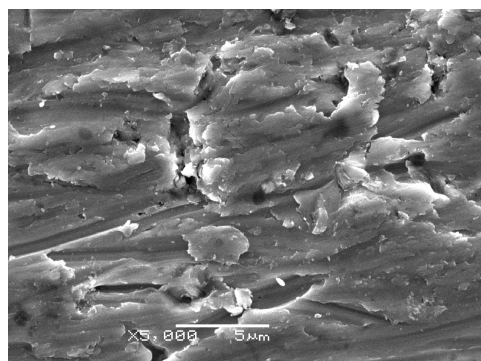
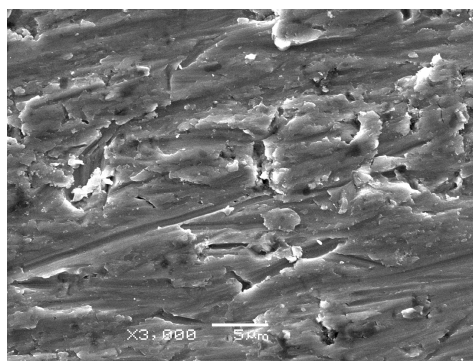
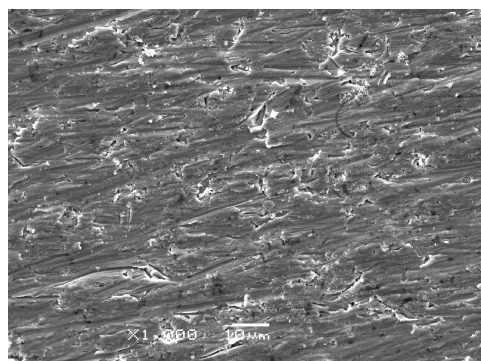
AMOSTRA 18



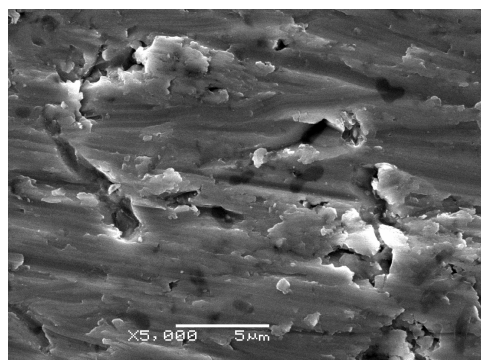
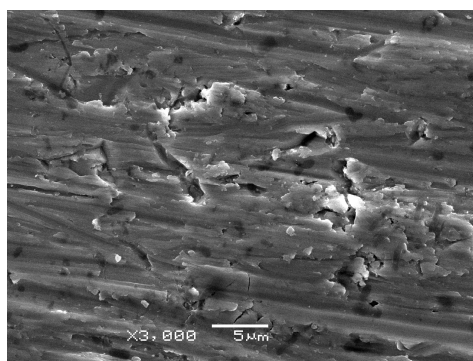
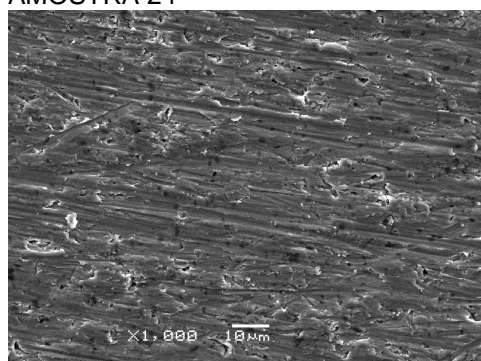
AMOSTRA 20



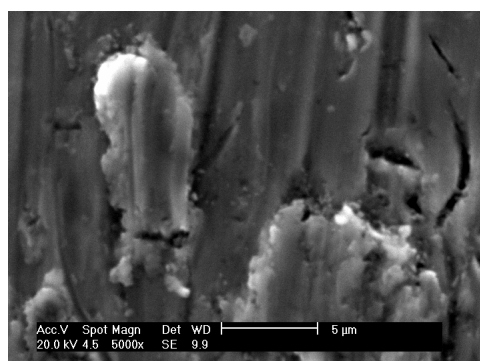
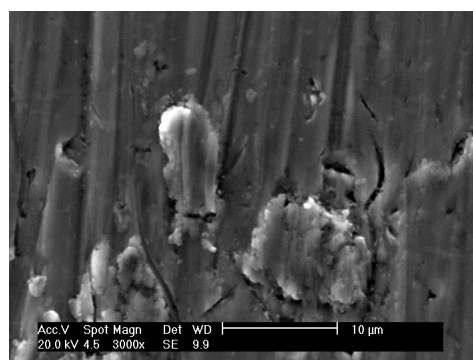
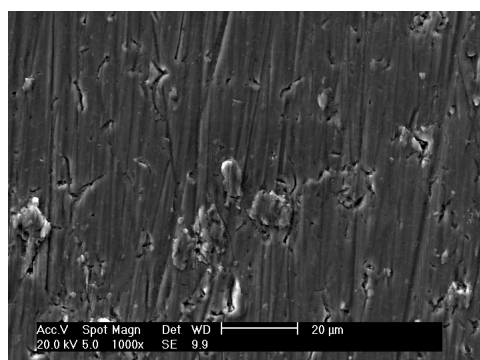
AMOSTRA 22



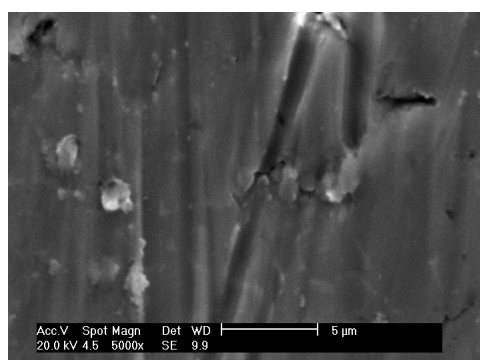
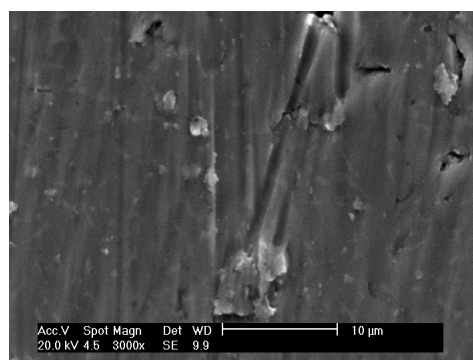
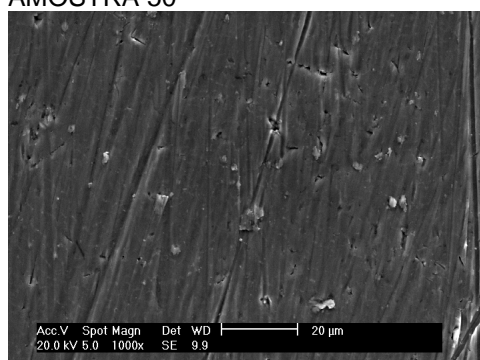
AMOSTRA 24



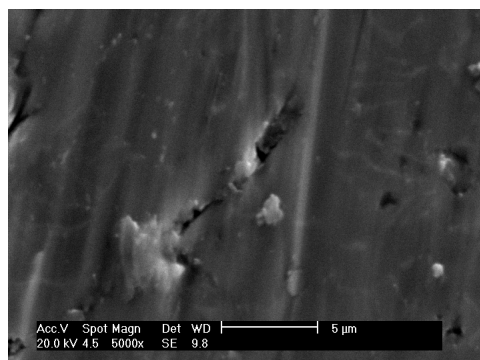
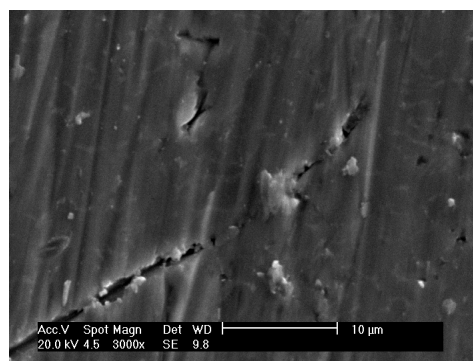
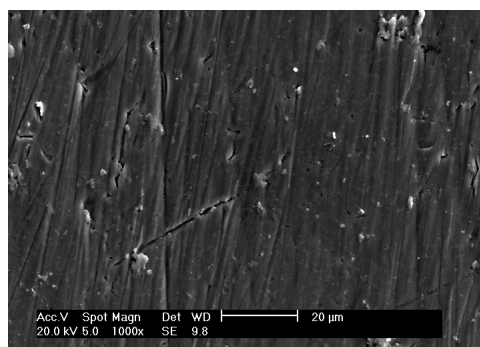
AMOSTRA 49



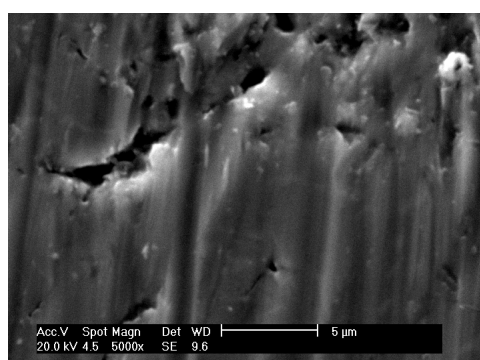
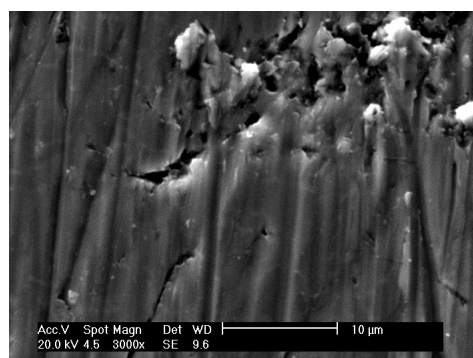
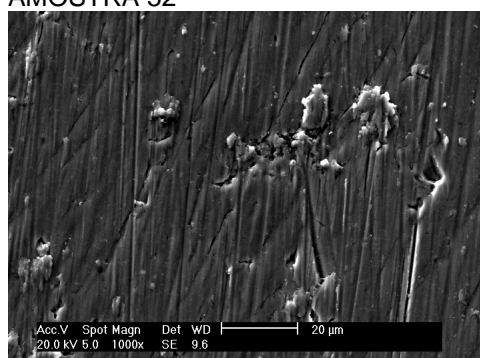
#### AMOSTRA 50



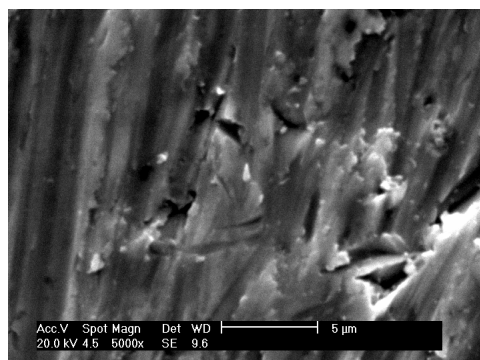
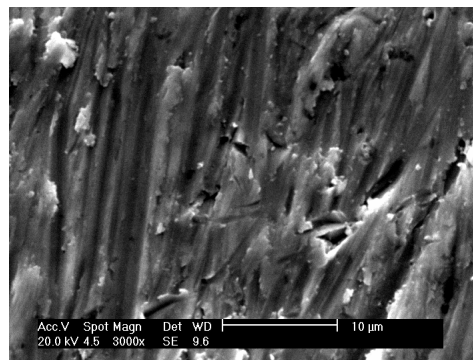
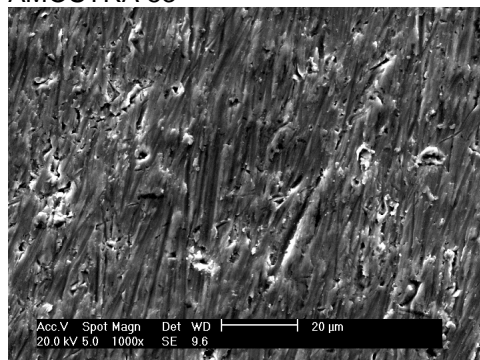
## AMOSTRA 51



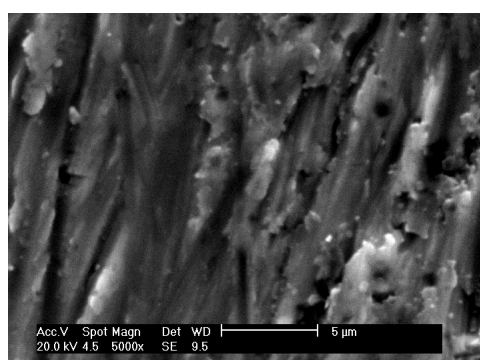
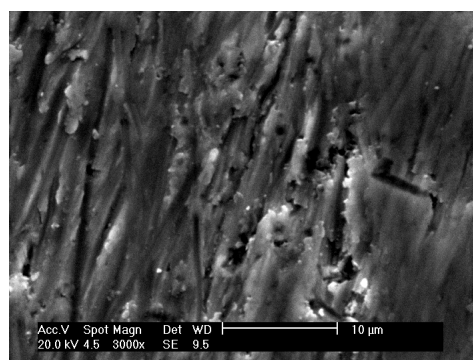
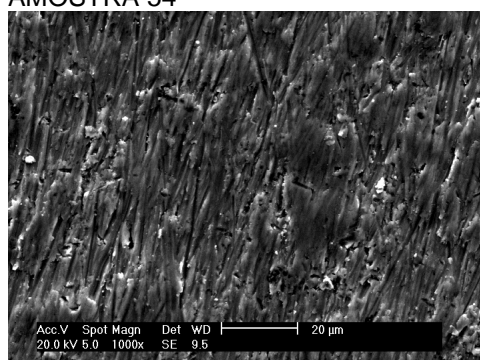
## AMOSTRA 52



AMOSTRA 53

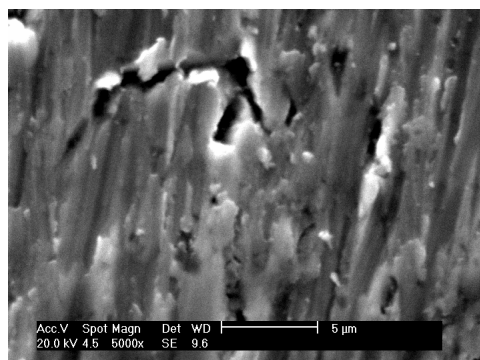
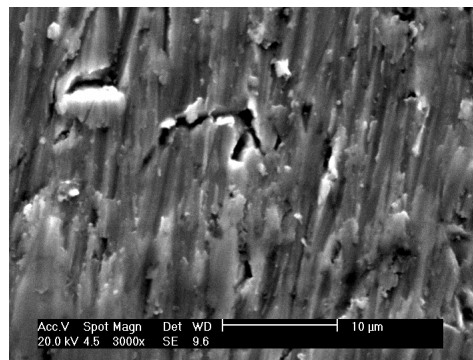
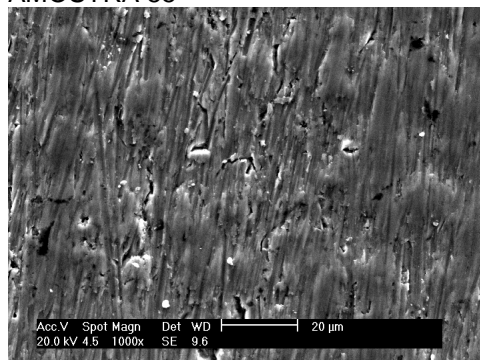


AMOSTRA 54

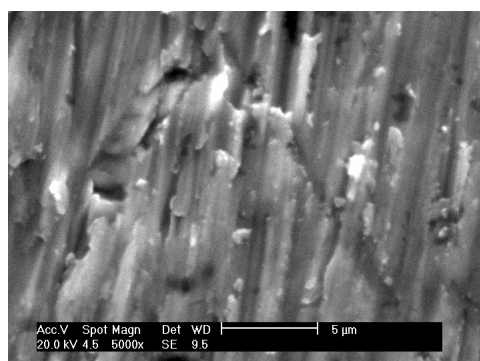
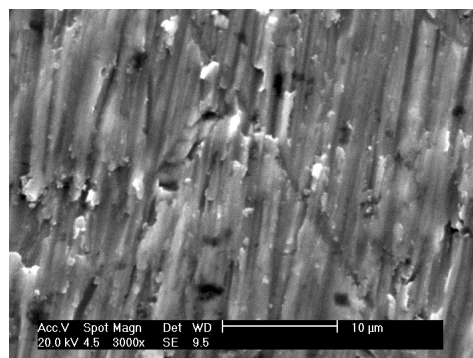
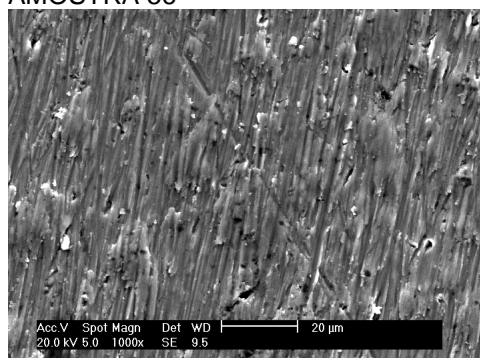




AMOSTRA 55



AMOSTRA 56

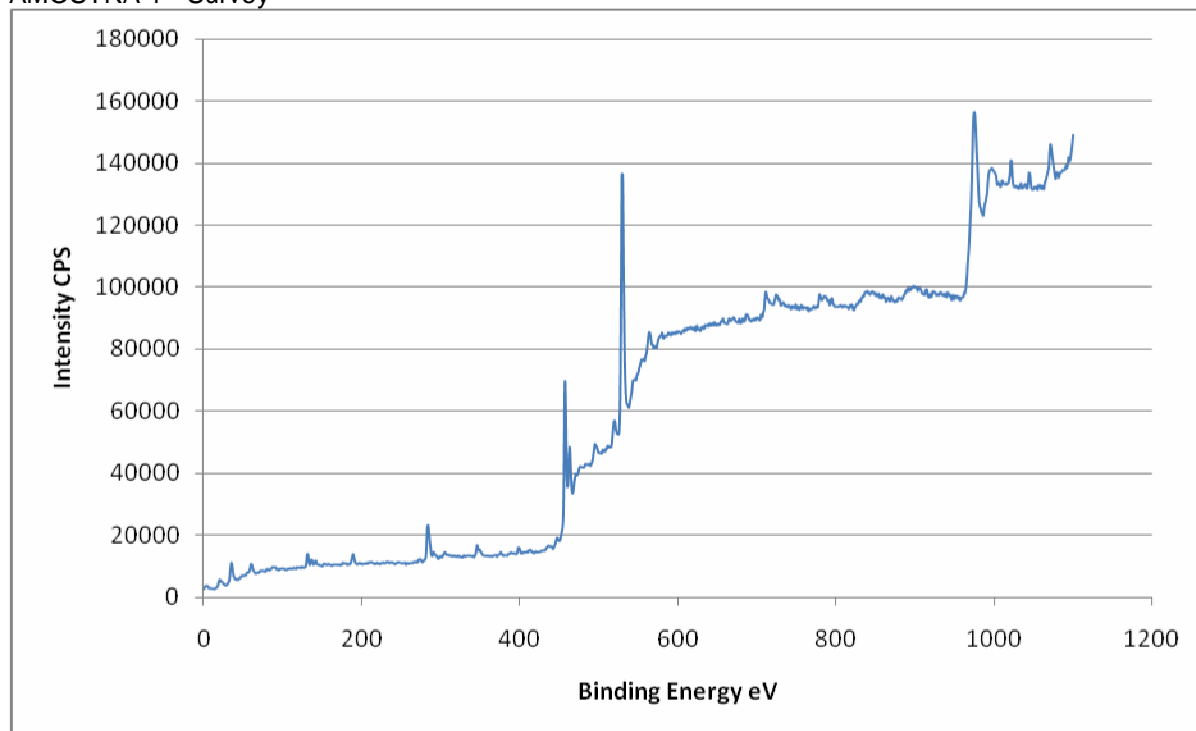


## APÊNDICE VI

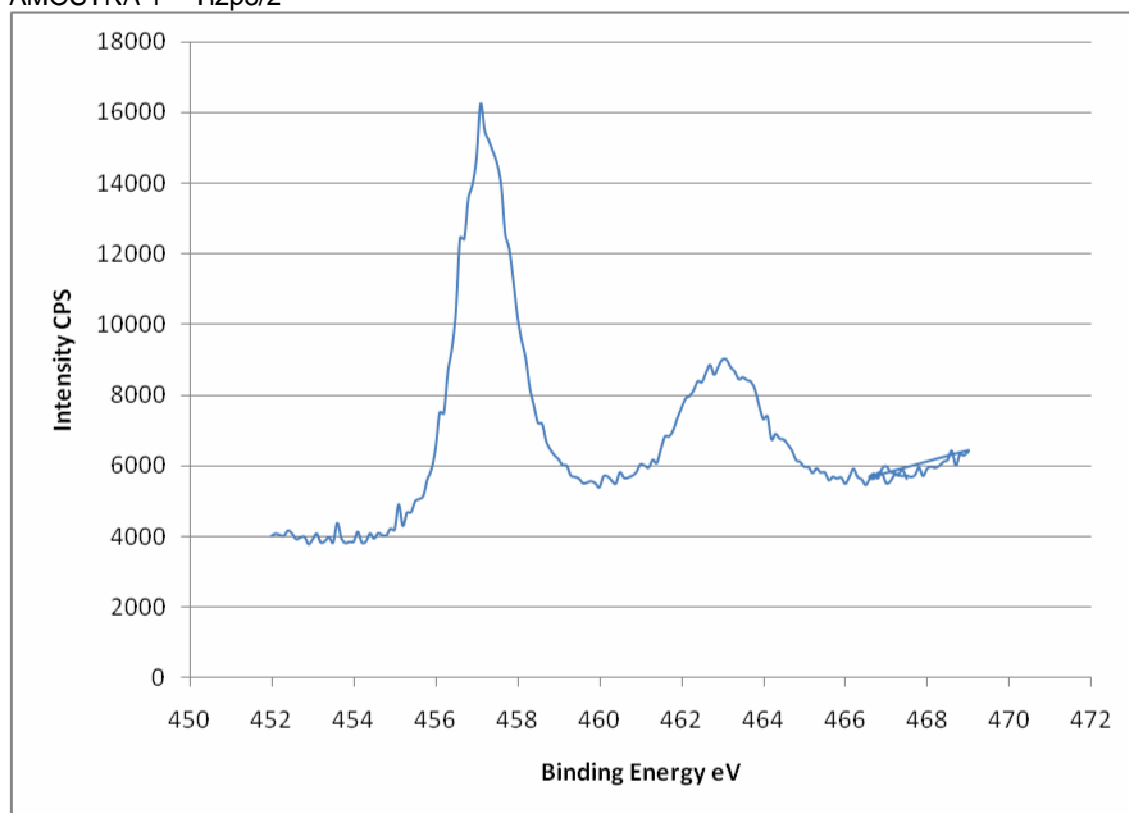
### XPS

## AMOSTRA 1 - Survey

## AMOSTRA 1 - Survey

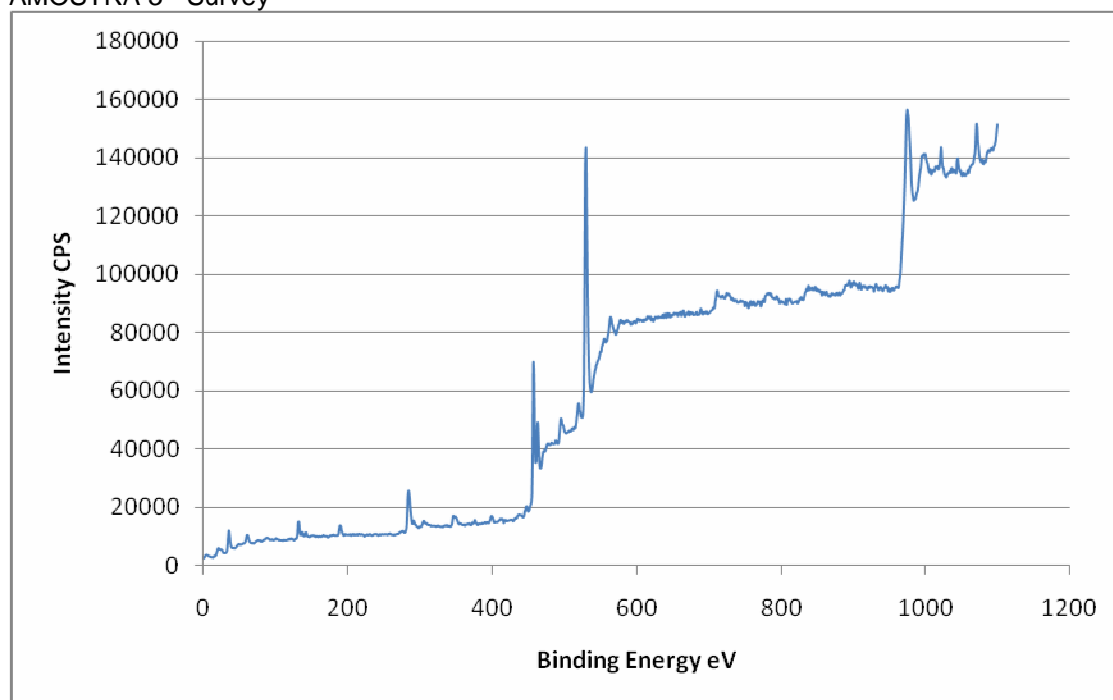


AMOSTRA 1 – Ti2p3/2

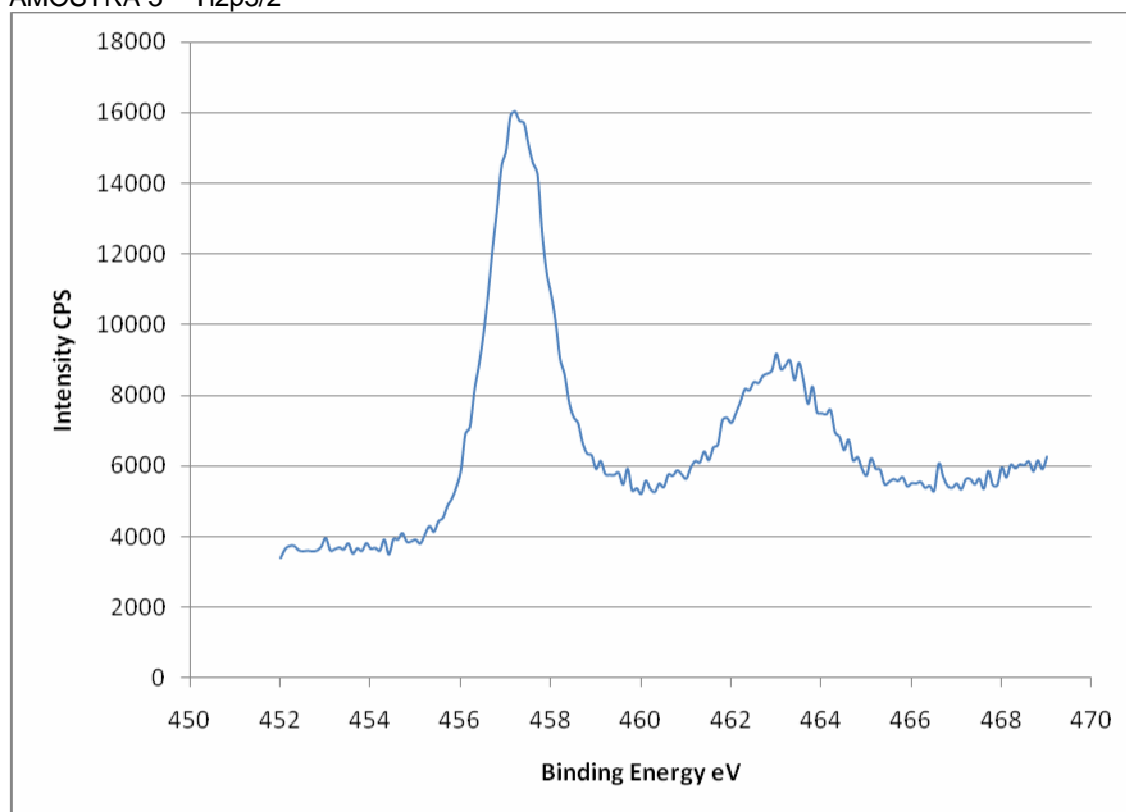




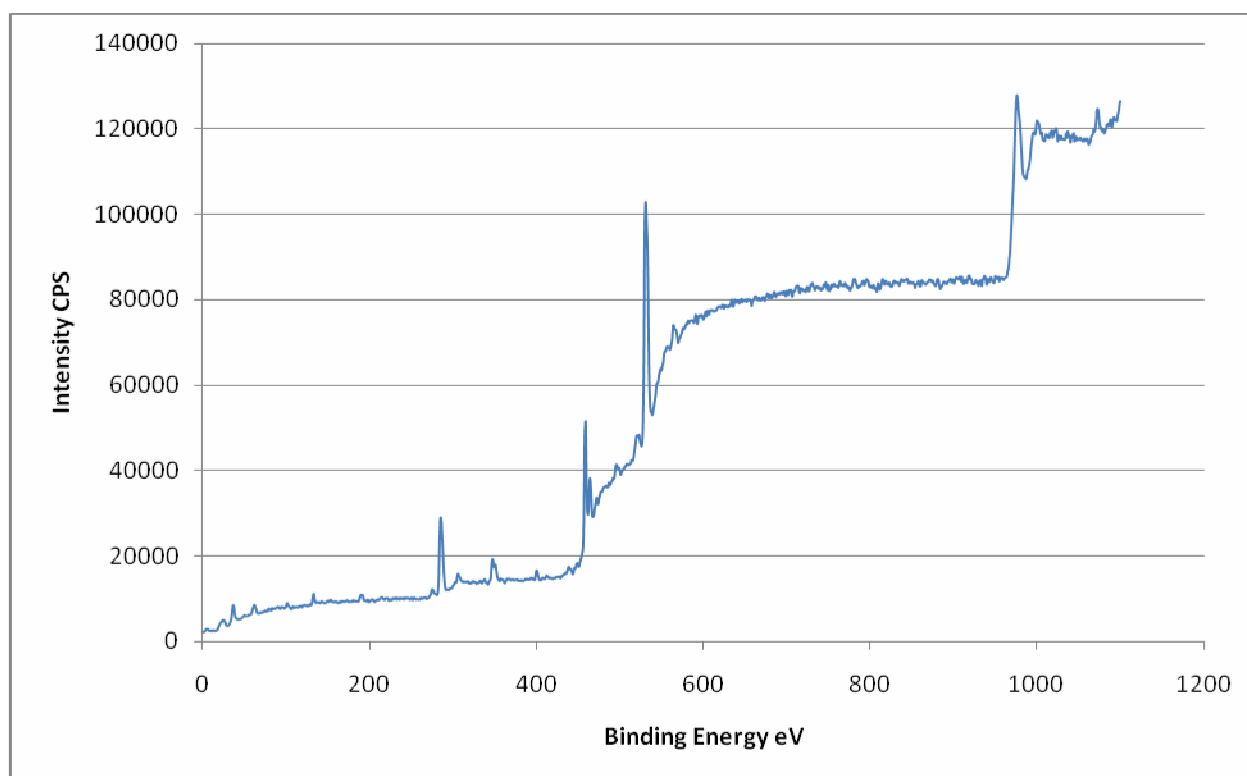
AMOSTRA 3 - Survey



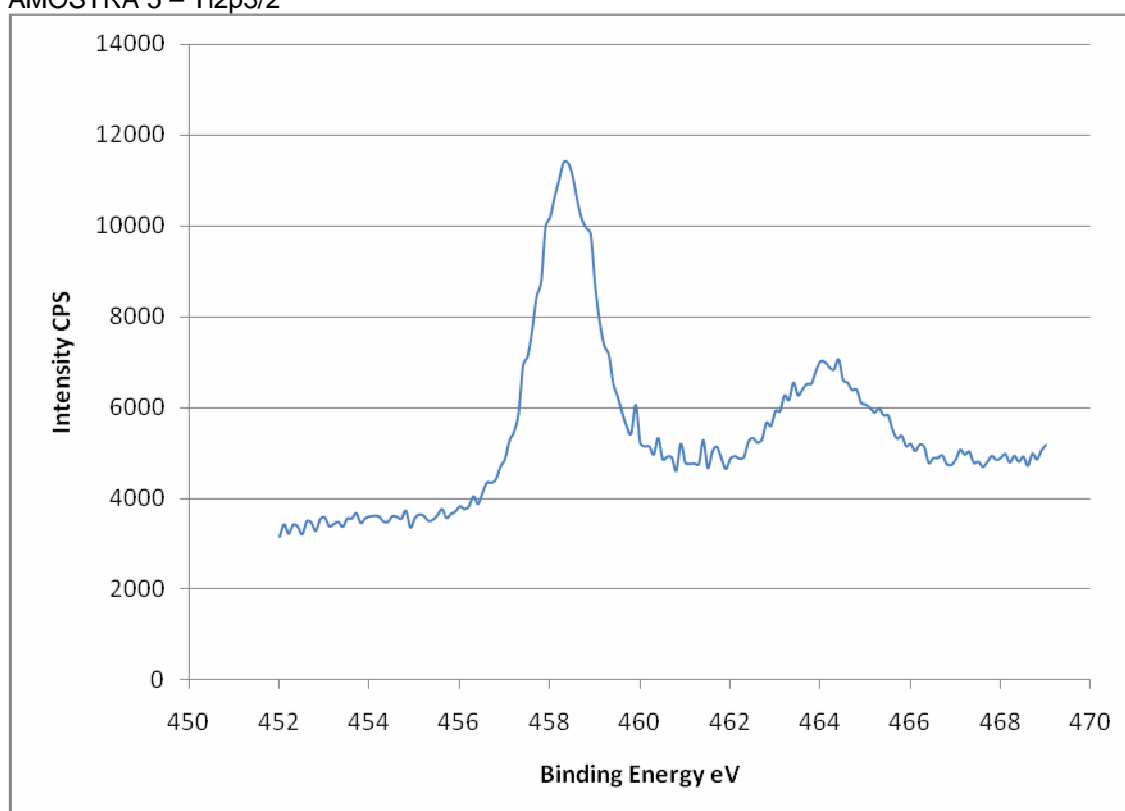
AMOSTRA 3 - Ti2p3/2



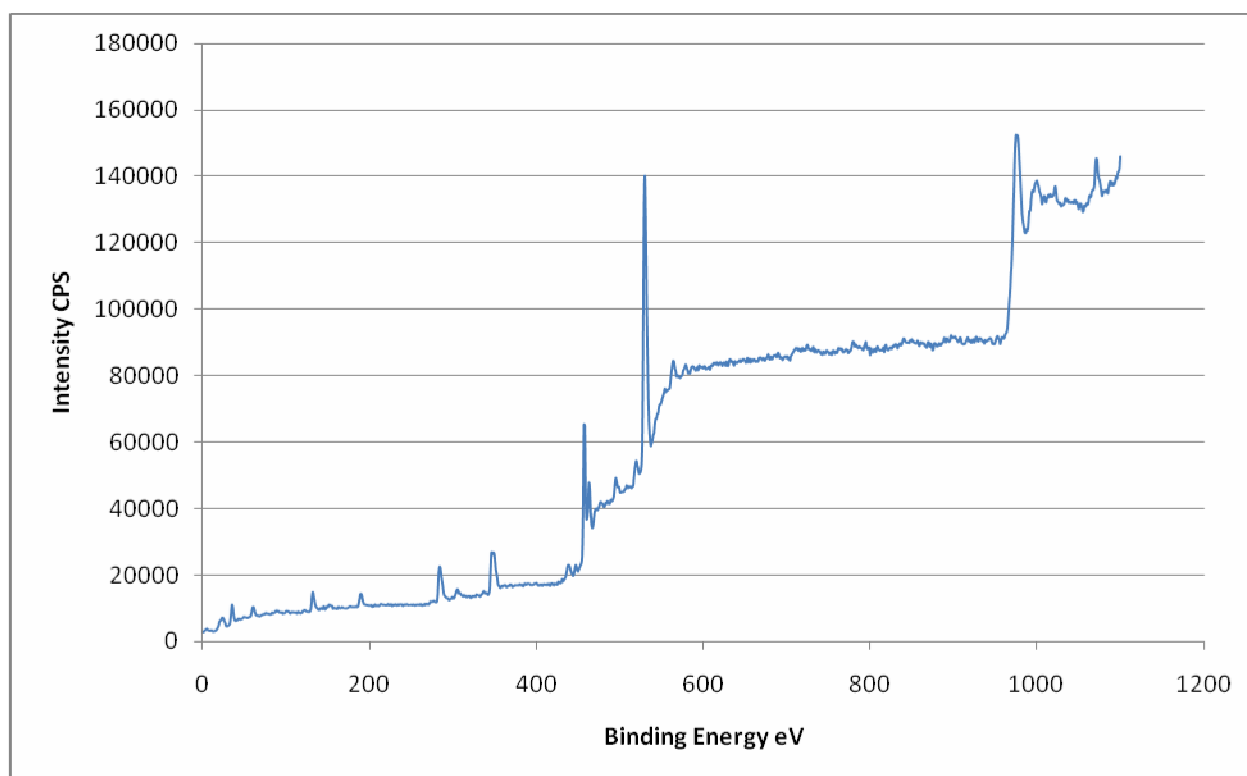
AMOSTRA 5 - Survey



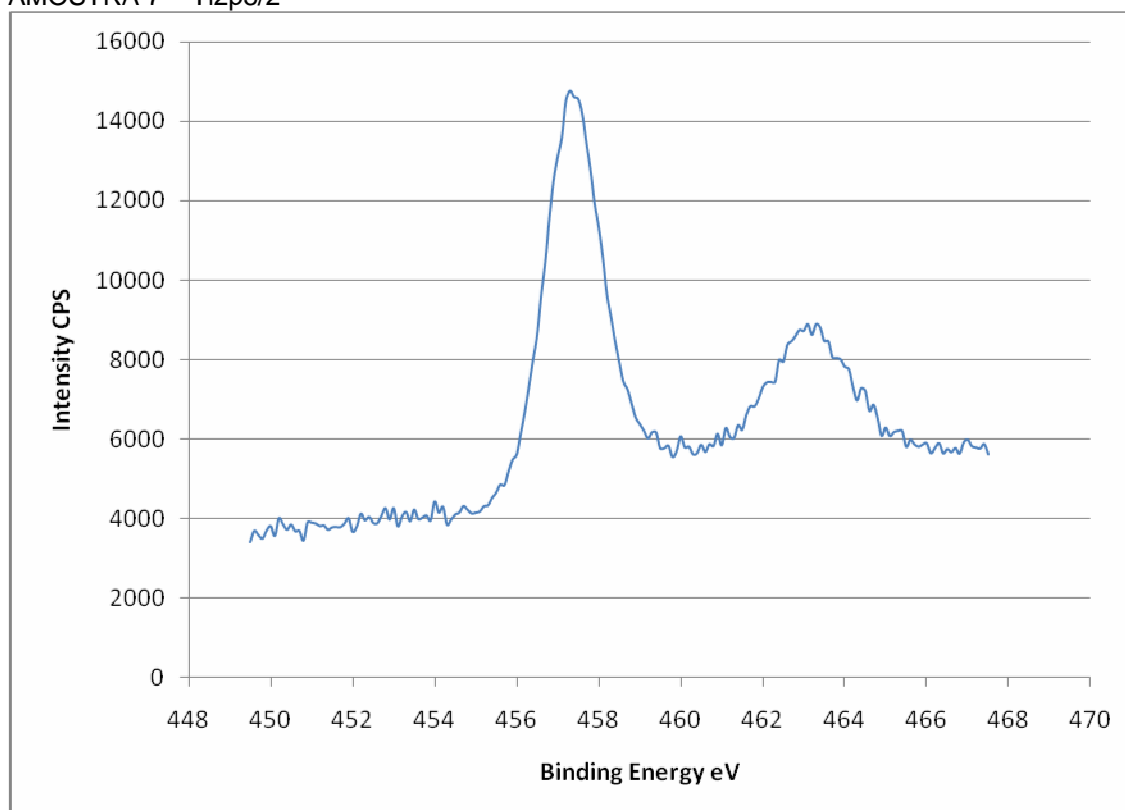
AMOSTRA 5 – Ti2p3/2



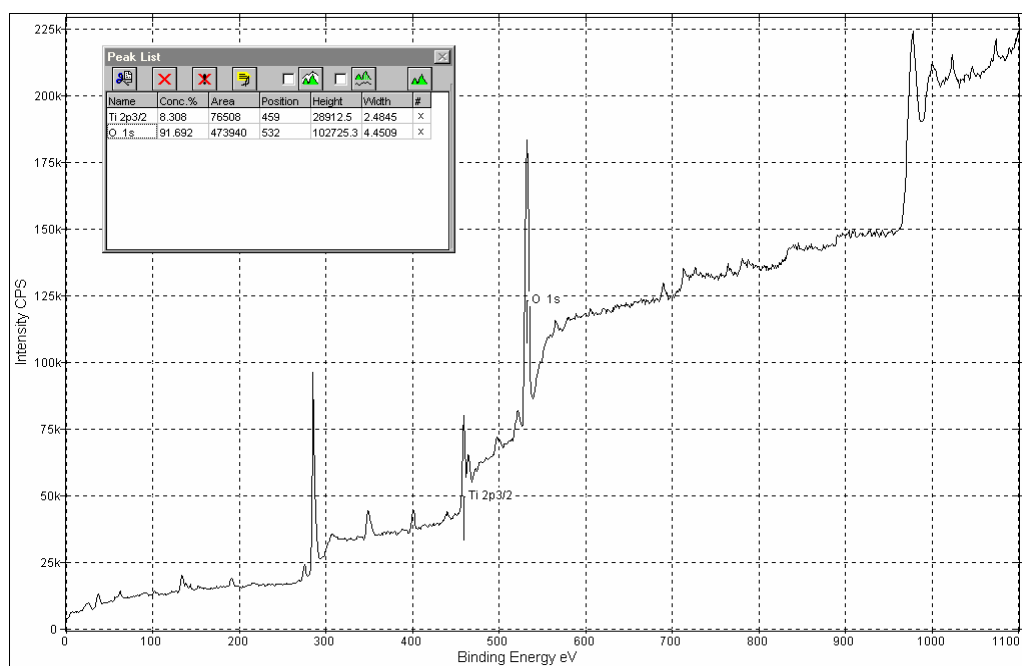
AMOSTRA 7 - Survey



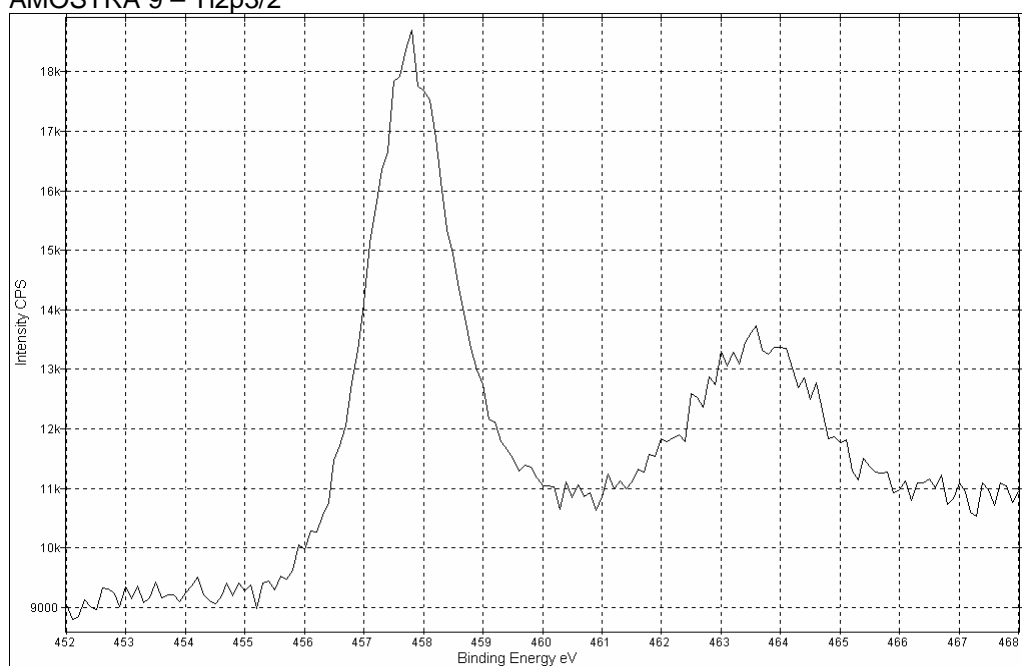
AMOSTRA 7 – Ti2p3/2



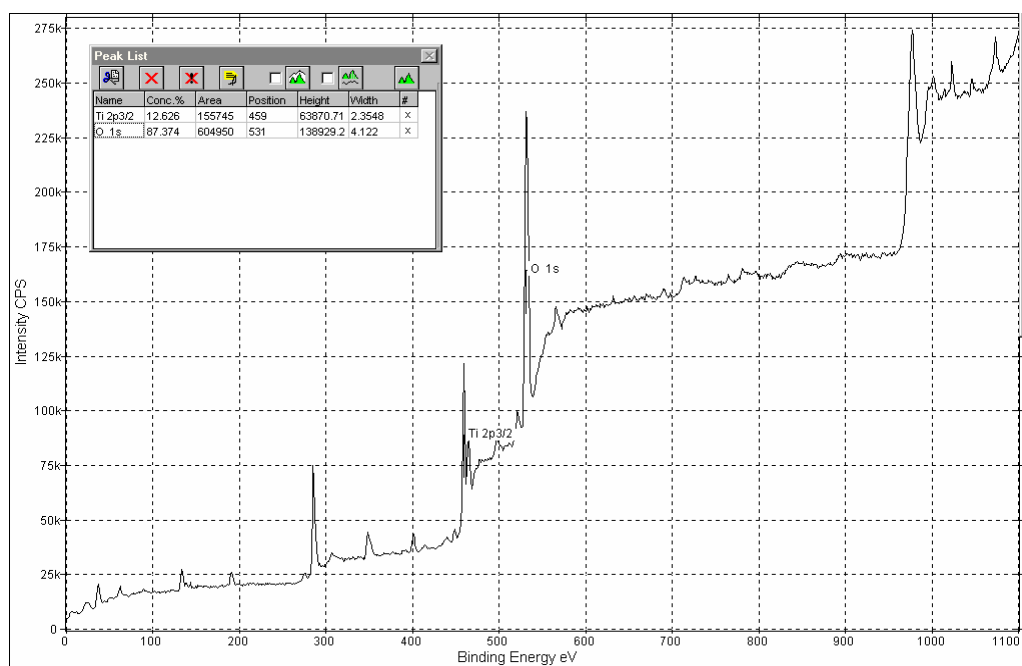
AMOSTRA 9 – Survey



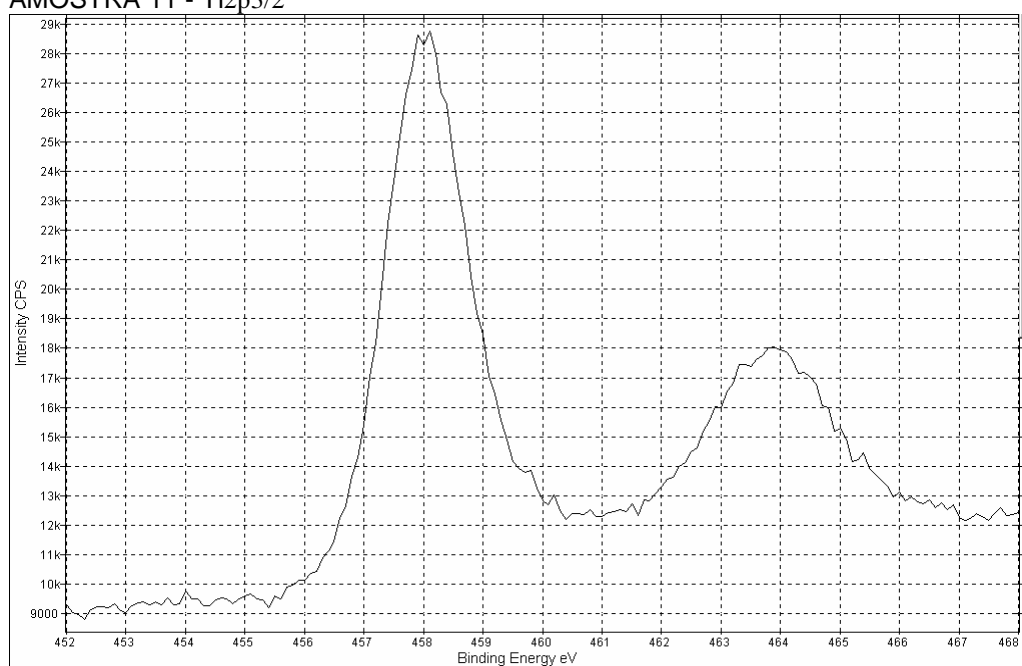
AMOSTRA 9 – Ti2p3/2



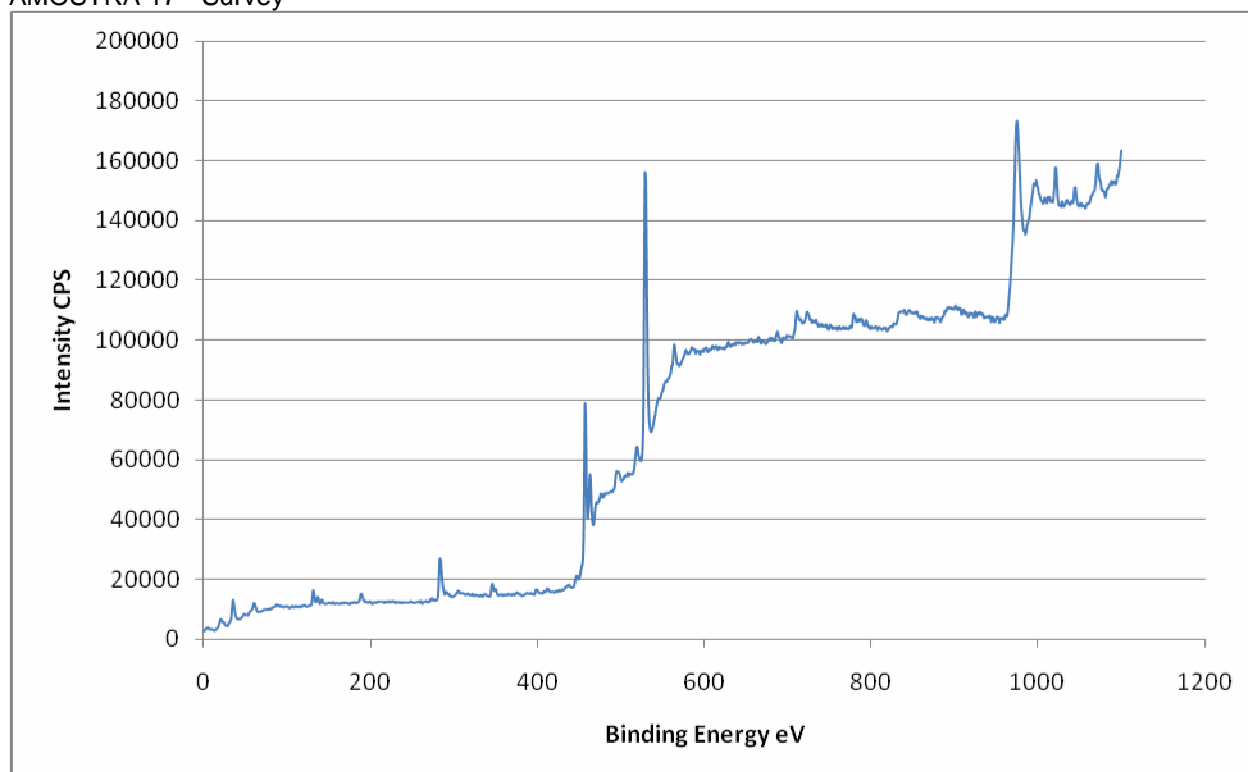
AMOSTRA 11 - Survey



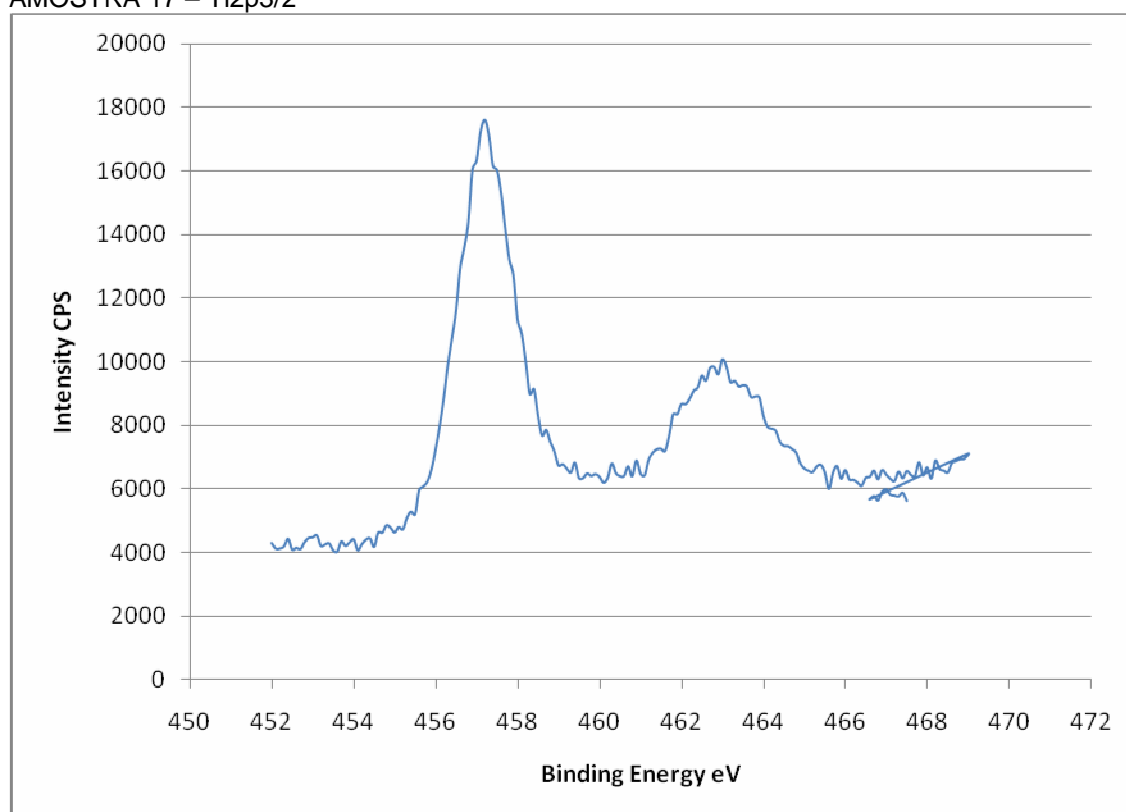
### AMOSTRA 11 - Ti2p3/2



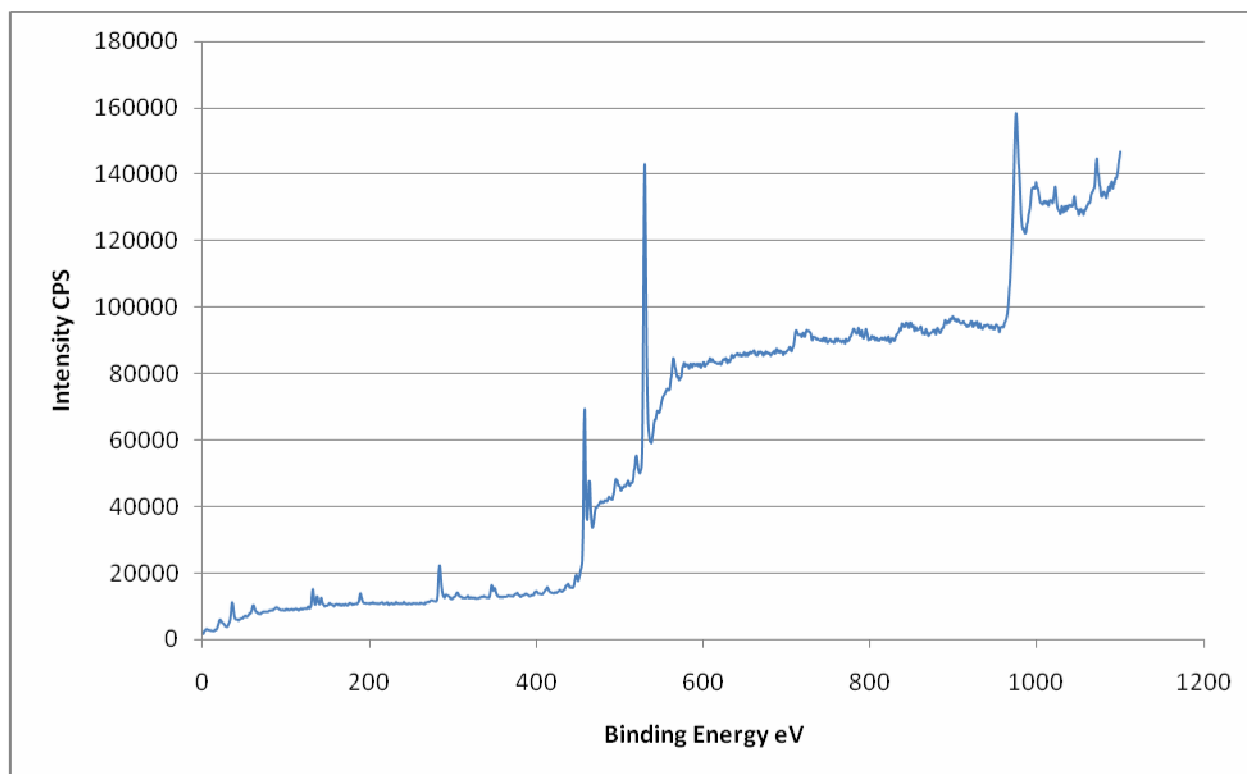
AMOSTRA 17 - Survey



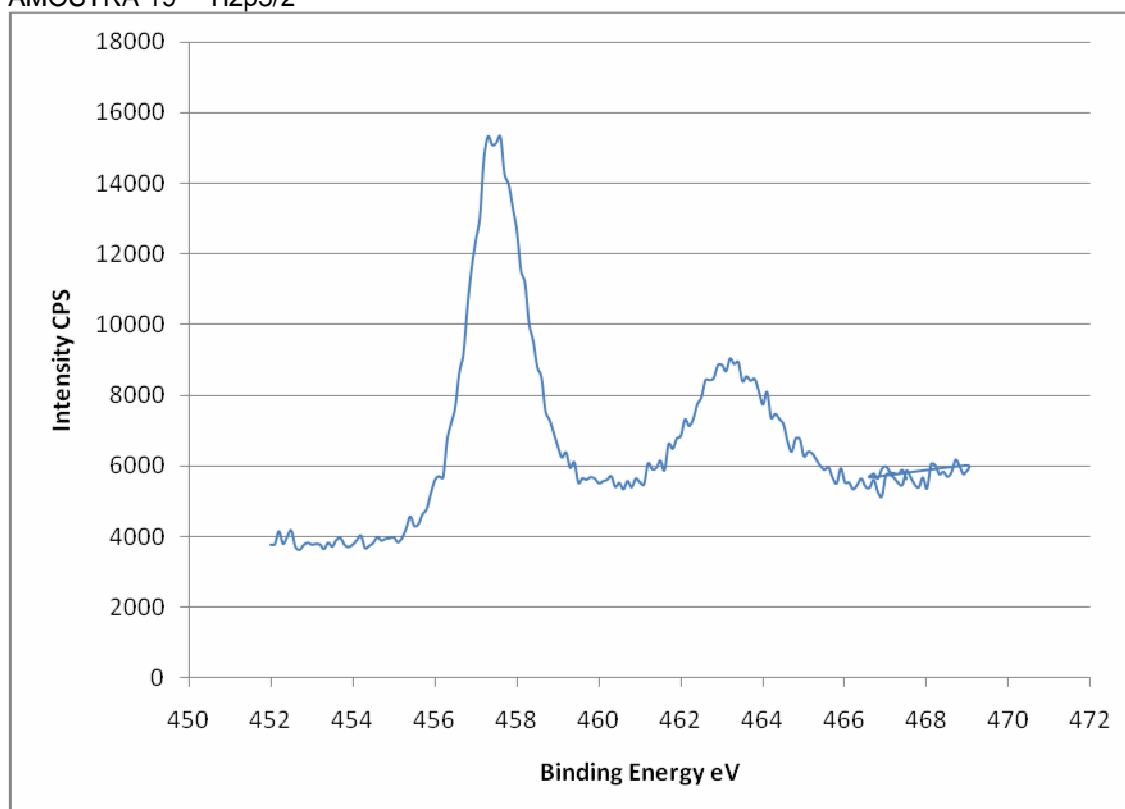
AMOSTRA 17 – Ti2p3/2



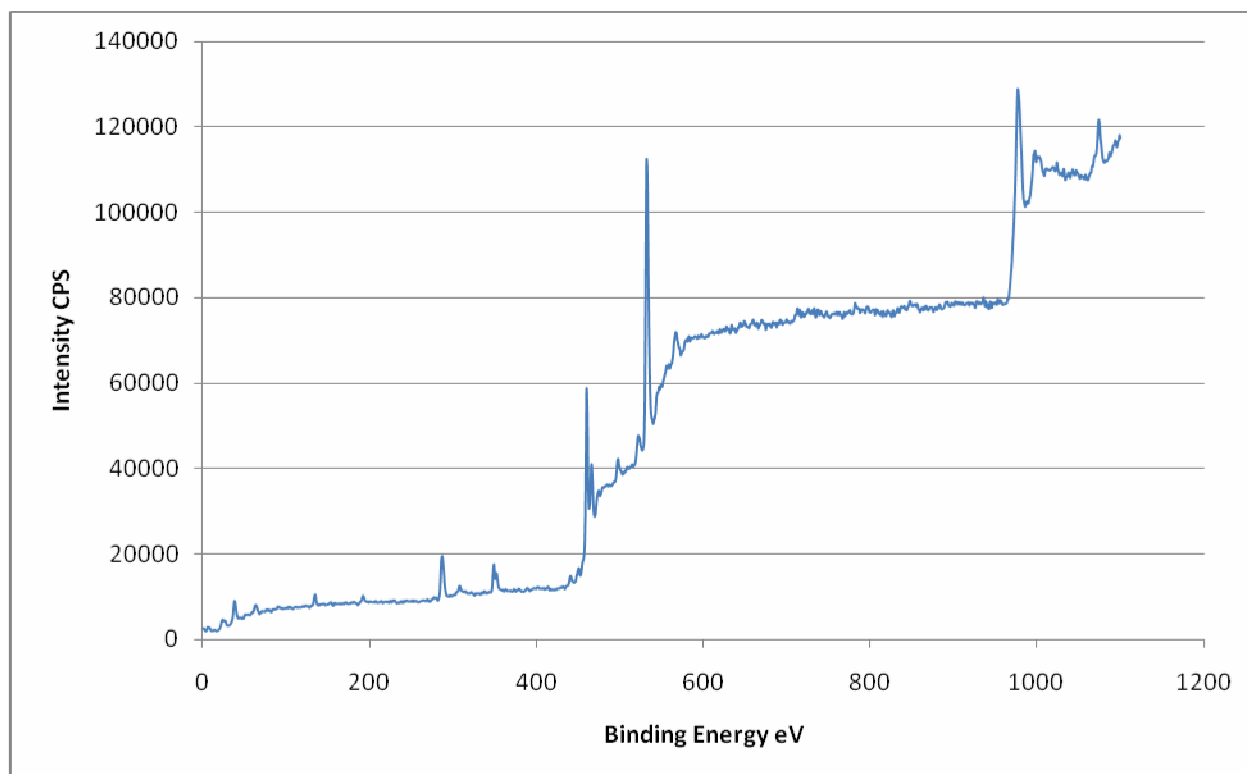
AMOSTRA 19 - Survey



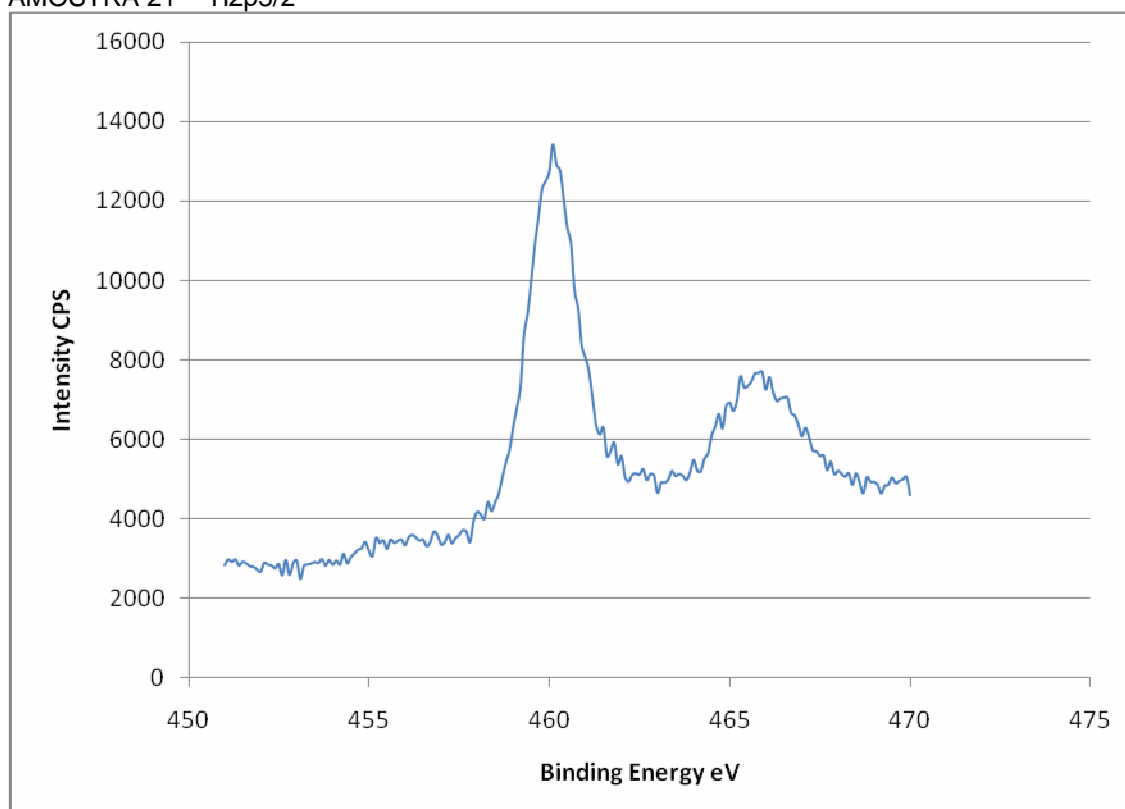
AMOSTRA 19 – Ti2p3/2



AMOSTRA 21 - Survey



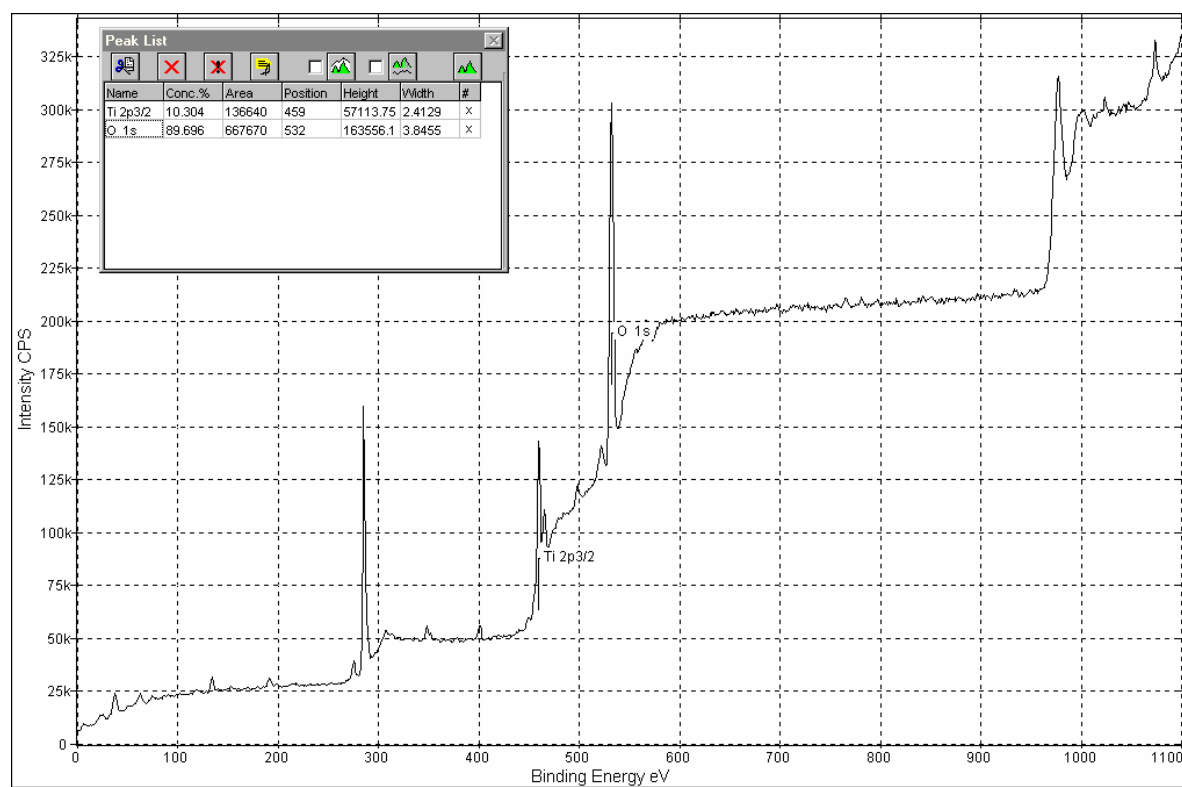
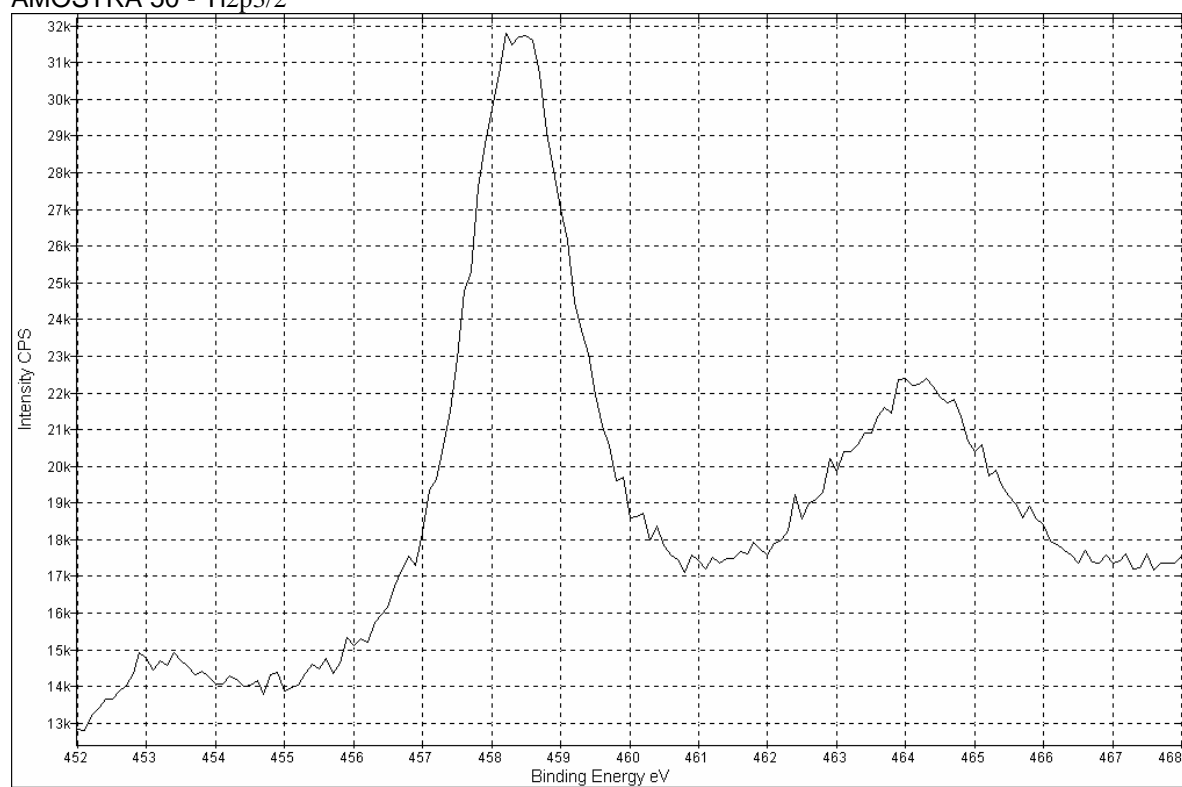
AMOSTRA 21 – Ti2p3/2



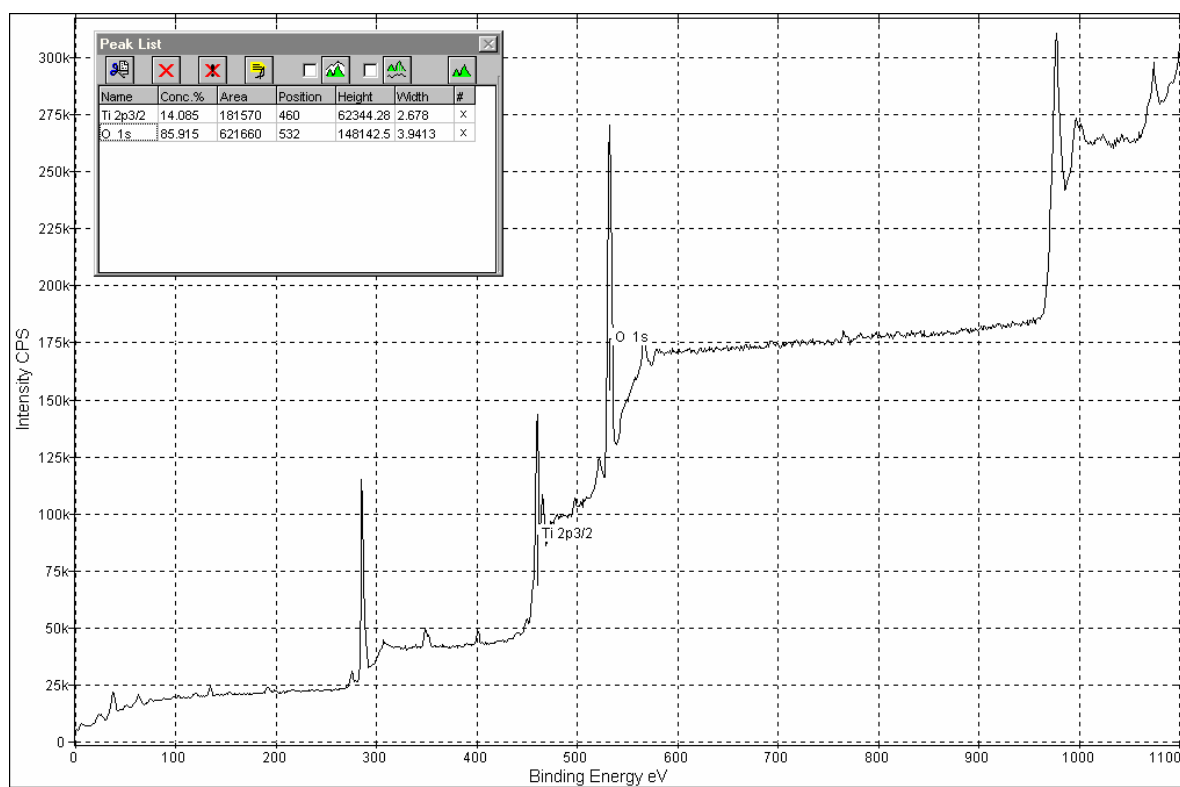
AMOSTRA 23 - Survey



AMOSTRA 50 - Survey

AMOSTRA 50 - Ti2p<sub>3/2</sub>

AMOSTRA 52 - Survey



AMOSTRA 52 - Ti2p3/2

